

New liquid crystal compounds containing 3-hydroxyacrylic acid ester units, having high clear point, dielectric anisotropy and double refraction, useful e.g. in displays or (electro)optical components

Publication number: DE19941567

Publication date: 2000-04-20

Inventor: POETSCH EIKE (DE); BINDER WERNER (DE);
KRAUSE JOACHIM (DE); HIRSCHMANN HARALD
(DE); DEROW STEPHAN (DE)

Applicant: MERCK PATENT GMBH (DE)

Classification:

- international: A61K8/02; C07C69/732; C07C69/75; C07C69/76;
C07C69/92; C09K19/06; C09K19/12; C09K19/20;
C09K19/30; A61K8/02; C07C69/00; C09K19/06;
C09K19/10; C09K19/30; (IPC1-7): C07C69/73;
A61K7/00; C07B61/00; C09J11/00; C09K19/06;
C09K19/38; G01N31/22; G02B1/04; G02F1/13;
G09F9/35; G11B5/62

- european: A61K8/02H; C07C69/732; C07C69/75; C07C69/76;
C07C69/92; C09K19/06; C09K19/12; C09K19/20A2;
C09K19/30A1; C09K19/30A5B

Application number: DE19991041567 19990901

Priority number(s): DE19991041567 19990901; DE19981040654 19980905

Report a data error here

Abstract of DE19941567

New liquid crystal compounds (I) contain mono- or di- or trimeric ester structural elements derived from 3-hydroxyacrylic acid. New liquid crystal compounds (I) (including oligomeric or polymeric compounds) contain at least one unsaturated (poly)ester structural element of formula (M') or its mirror image of formula (M''). m = 1, 2 or 3. Independent claims are included for: (i) the preparation of preferred compounds (I); and (ii) liquid crystal media comprising at least two liquid crystalline compounds, which include at least one compound (I).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Best Available Copy



①9 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 41 567 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 199 41 567.6
⑳ Anmeldetag: 1. 9. 1999
㉑ Offenlegungstag: 20. 4. 2000

⑤ Int. Cl.⁷:
C 07 C 69/73
C 09 K 19/06
C 09 K 19/38
G 09 F 9/35
G 02 F 1/13
G 02 B 1/04
C 09 J 11/00
C 07 B 61/00
G 11 B 5/62
A 61 K 7/00
G 01 N 31/22

DE 199 41 567 A 1

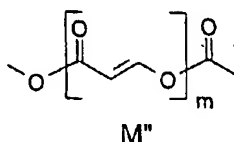
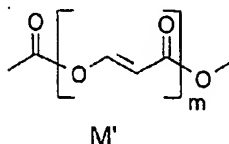
⑥ Innere Priorität:
198 40 654. 1 05. 09. 1998

⑦ Anmelder:
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

⑦ Erfinder:
Poetsch, Eike, Dr., 64367 Mühlthal, DE; Binder,
Werner, 64807 Dieburg, DE; Krause, Joachim, Dr.,
64807 Dieburg, DE; Hirschmann, Harald, Dr., 64291
Darmstadt, DE; Derow, Stephan, Dr., 64285
Darmstadt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

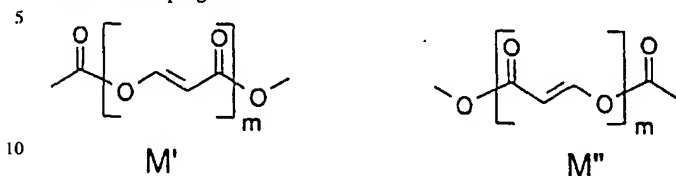
- ⑤4 Neue flüssigkristalline Verbindungen
⑤7 Die Erfindung betrifft neue flüssigkristalline Verbindungen, enthaltend mindestens ein Strukturelement der Formel M' oder deren Spiegelbild M''



worin m 1, 2 oder 3 ist, weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von neuen flüssigkristallinen Verbindungen, enthaltend ein Strukturelement der Formel M' oder M'', die Verwendung dieser flüssigkristallinen Verbindungen zur Herstellung flüssigkristalliner Polymere und Polymernetzwerke und als Komponenten flüssigkristalliner Medien, sowie flüssigkristalline Medien, Polymere und Polymernetzwerke, enthaltend diese Verbindungen und deren Verwendung in optischen Elementen oder für Dekorationszwecke.

DE 199 41 567 A 1

Die Erfindung betrifft neue flüssigkristalline Verbindungen enthaltend mindestens ein Strukturelement der Formel M' oder deren Spiegelbild M''



worin m 1, 2 oder 3 ist.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen umfassen niedermolekulare, insbesondere monomere, als auch oligomere oder polymere Verbindungen. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von neuen flüssigkristallinen Verbindungen enthaltend ein Strukturelement der Formel M' oder M'', sowie, im Falle von oligomeren und polymeren erfindungsgemäßen Verbindungen, deren Ausgangsstoffe. Ferner betrifft die Erfindung die Verwendung von erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Verbindungen enthaltend ein Strukturelement M' oder M'' zur Herstellung flüssigkristalliner Oligomere, Polymere und Polymernetzwerke oder als Komponenten flüssigkristalliner Medien, flüssigkristalline Medien, Oligomere, Polymere und Polymernetzwerke enthaltend diese Verbindungen, sowie deren Verwendung in optischen Elementen oder für Dekorationszwecke.

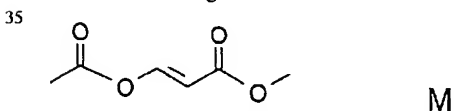
Es ist bekannt, daß die Zwischenglieder Z', die in Flüssigkristallen der allgemeinen Struktur R'-Z'-A'-Z'-A'-Z'-A'-Z'-R' oder vergleichbaren Strukturen die Ringelemente A' untereinander oder mit den Endgruppen R' verbinden, die Eigenschaften des Flüssigkristalls je nach der chemischen Natur dieses Zwischengliedes unterschiedlich beeinflussen können.

Bisher bekannte Zwischenglieder sind beispielsweise Ester-, Ethylen-, Ethenylen-, Ethinylen-, Azo-, Azoxy-, Methylenoxy-, Difluorethylen-, n-Butylen- oder Schiff-Basen-Gruppen; das einfachste Zwischenglied ist die Einfachbindung.

Der Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, neue stabile flüssigkristalline oder mesogene Verbindungen bereitzustellen, die insbesondere für die Verwendung als Komponenten flüssigkristalliner Medien und zur Herstellung flüssigkristalliner Polymere geeignet sind.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sollten insbesondere vorteilhafte Eigenschaften, wie einen hohen Klärpunkt, einen breiten flüssigkristallinen Phasenbereich und vorteilhafte Werte für die dielektrische Anisotropie und die Doppelbrechung, aufweisen bzw. in den erfindungsgemäßen Medien und Polymeren induzieren.

Es wurde nun gefunden, daß das Strukturelement M



sowie dessen Spiegelbild als Zwischenglied in Flüssigkristallen eine mesogene oder mesogenitätsfördernde Wirkung zeigt.

So führt das Strukturelement M als Zwischenglied in Flüssigkristallen im Vergleich zu entsprechenden Derivaten mit bekannten Zwischengliedern, insbesondere mit einer Einfachbindung als Zwischenglied, allgemein zu einer vergleichweisen Erhöhung des Klärpunktes, der dielektrischen Anisotropie $\Delta\epsilon$ und der Doppelbrechung Δn .

Das Strukturelement M kann ein- oder mehrfach hintereinander als mesogenes Zwischenglied in bekannte und unbekannte Flüssigkristallstrukturen eingebaut werden. Es kann Ringgruppen untereinander und/oder mit Endgruppen verbinden. Eine oder mehrere Strukturelemente M können auch durch bereits bekannte Zwischenglieder wie oben aufgeführt verbunden sein.

Erfindungsgemäße Flüssigkristalle enthaltend ein oder mehrere Strukturelemente M können als Komponenten flüssigkristalliner Medien verwendet werden, insbesondere für Flüssigkristallanzeigen, die auf dem Prinzip der verdrehten Zelle, dem Guest-Host-Effekt, dem Effekt der Deformation aufgerichteter Phasen oder der statischen oder dynamischen Streuung beruhen, weiterhin in cholesterischen oder ferroelektrischen Flüssigkristallanzeigen oder IPS- (in plane switching), Polymergel- oder PDLC-Anzeigen (polymer dispersed liquid crystal displays).

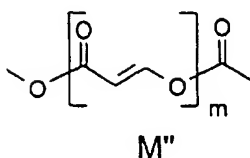
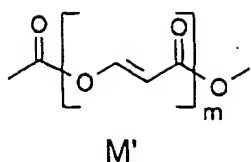
Erfindungsgemäße Verbindungen, die eine reaktive oder polymerisationsfähige Gruppe enthalten, können außerdem zur Herstellung von flüssigkristallinen Oligomeren und Polymeren, Polymernetzwerken oder Polymerfilmen verwendet werden. Ferner können erfindungsgemäße oligomere und polymere Verbindungen enthaltend ein Strukturelement M' oder M'' direkt in Form von Netzwerken oder Filmen hergestellt werden.

Die oben genannten Polymere bzw. Polymerfilme eignen sich z. B. zur Verwendung in elektrooptischen Anzeigen, optischen Polarisations- oder Kompensationsfilmen, Orientierungsschichten, Farbfiltern oder holographischen Elementen, in photovernetzbaren Klebern, zugfesten Fasern, flüssigkristallinen Pigmenten, Farbmitteln oder Kosmetika, diagnostischen Anwendungen, als Sicherheitsmarkierungen, sowie in der nichtlinearen Optik und optischen Datenspeicherung.

Erfindungsgemäße Verbindungen mit einem oder mehreren chiralen Strukturelementen eignen sich zur Verwendung als Dotierstoffe.

Acryloxyacrylate mit dem Strukturelement $-\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ werden in T. Wakabayashi et al., Tetrahedron Lett. 36, 5585 (1995) und L. A. Miller, C. A. 61, 9405 h, 1964 beschrieben, es findet sich dort allerdings kein Hinweis auf flüssigkristalline Verbindungen.

Gegenstand der Erfindung sind somit flüssigkristalline Verbindungen enthaltend mindestens ein Strukturelement der Formel M' oder deren Spiegelbild M''



worin m 1, 2 oder 3 ist.

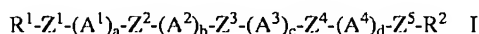
Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen enthaltend mindestens ein Strukturelement der Formel M' oder M'', die mindestens eine polymerisationsfähige Gruppe aufweisen.

Ferner bevorzugt sind oligomere und polymere erfindungsgemäße Verbindungen enthaltend mindestens ein Strukturelement der Formel M' oder M''.

Weiterhin bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen enthaltend mindestens ein Strukturelement der Formel M' oder M'', die mindestens eine chirale Gruppe aufweisen.

Weiterhin bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen enthaltend mindestens ein Strukturelement der Formel M' oder M'', die mindestens eine chromophore Gruppe aufweisen.

Die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Verbindungen sind vorzugsweise ausgewählt aus Formel I



worin die einzelnen Reste folgende Bedeutung besitzen

A^1 bis A^4 jeweils unabhängig voneinander $-A-(Z-B)_c$, ein zweibindiges chirales Strukturelement G^2 oder eine zweibindige chromophore Gruppe T^2 ,

A und B jeweils unabhängig voneinander 1,4-Phenylen, worin auch ein oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, worin auch eine oder zwei CH_2 -Gruppen durch O und/oder S ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexenylen, 1,4-Bicyclo(2,2,2)octylen, Naphthalin-2,6-diyl, Piperidin-1,4-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl, 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl, Cyclobutan-1,3-diyl, \diamond oder $\diamond\diamond$ wobei in diesen Gruppen auch 1 bis 4 H-Atome durch F, Cl, CN, NO_2 oder unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch F oder Cl substituiertes Alkyl, Alkoxy oder Alkanoyl mit 1 bis 7 C-Atomen ersetzt sein können,

Z jeweils unabhängig voneinander $-N=N-$, $-N=N(O)-$, $-CH=N-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-CH_2CH_2-$, $-(CH_2)_4-$, $-OCH_2-$, $-CH_2O-$, $-CX^1=CX^2-$, $-CH_2CH=CH-CH_2-$, $-CH=CH-COO-$, $-OOC-CH=CH-$, $-C\equiv C-$, $-C\equiv C-COO-$, $-OOC-C\equiv C-COO-$ oder eine Einfachbindung,

e 0, 1 oder 2,

Z^1 bis Z^5 jeweils unabhängig voneinander eine der für Z angegebenen Bedeutungen, M' oder M'' ,

a , b , c und d jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2, wobei die Summe $a+b+c+d$ von 0 verschieden sein muß,

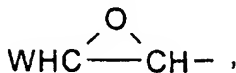
R^1 H, F, Cl, CN, NO_2 , NCS, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 25 C-Atomen, worin auch ein eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch $-O-$, $-S-$, $-NH-$, $-N(CH_3)-$, $-CO-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-OCO-O-$, $-S-CO-$, $-CO-S-$, $-CH=CH-$ oder $-C\equiv C-$ so ersetzt sein können, daß O- und/oder S-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch OH, NH, COOH, F, Cl, CH_3 , OCH_3 , CN, CF_3 oder $-C\equiv C-$ ersetzt sein können, ein einbindiges chirales Strukturelement G^1 , eine einbindige chromophore Gruppe T^1 oder $P-(Sp-X)_n$,

R^2 jeweils unabhängig eine der für R^1 genannten Bedeutungen, $-(O)_q-CX^1=CX^2X^3$ oder, im Falle einer Verknüpfung mit einem nichtaromatischen Ring, auch $=CX^1X^2$ oder



wobei q 0 oder 1 ist und X^1 , X^2 und X^3 jeweils unabhängig voneinander H oder F bedeuten,

P $CH\equiv C-COO-$, $CH_2=CW-COO-$, $WCH=CH-O-$,



$CH_2=CH$ -Phenyl-(O) $_k$ -, $N=C=O-$, H_2N- , $HO-$, $HOOC-$ oder $HS-$, wobei W H, CH_3 oder Cl und k 0 or 1 ist,

Sp eine Spacergruppe mit bis zu 20 C-Atomen,

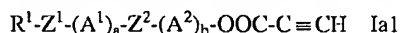
$X-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-OCO-O-$, $-S-CO-$, $-CO-S-$ oder eine Einfachbindung, und

n 0 oder 1,

mit der Maßgabe, daß mindestens eine der Gruppen Z^1 bis Z^5 M' oder M'' bedeutet.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von flüssigkristallinen Verbindungen enthaltend mindestens ein Strukturelement der Formel M' oder M'', dadurch gekennzeichnet, daß man

a) eine Verbindung enthaltend eine Propinoylgruppe der Formel Ia1

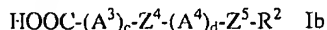


gegebenenfalls ein- oder mehrmals mit Propiolsäure $HC\equiv C-COOH$ reagieren läßt, wobei die Carboxylgruppe der

Propiolsäure an die $C \equiv C$ -Dreifachbindung von Ia1 addiert wird, und anschließend das Produkt der Formel Ia

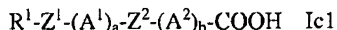


5 mit einer Carbonsäure der Formel Ib



durch eine Additionsreaktion wie oben beschrieben zu einer Verbindung der Formel I umgesetzt, oder

10 b) eine Carbonsäure der Formel Ic1



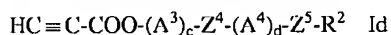
gegebenenfalls ein- oder mehrmals mit Propiolsäure reagieren läßt, wobei die Carboxylgruppe von Ic1 an die $C \equiv C$ -Dreifachbindung der Propiolsäure addiert wird, und anschließend das Produkt der Formel Ic

15



mit einem Propinoylderivat der Formel Id

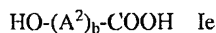
20



durch eine Additionsreaktion wie oben beschrieben zu einer Verbindung der Formel I umgesetzt, oder

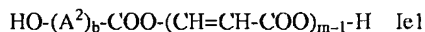
c) eine Hydroxycarbonsäure der Formel Ie

25

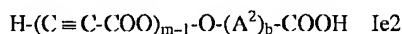


gegebenenfalls ein- oder mehrfach mit Propiolsäure reagieren läßt, wobei durch Addition der Carboxylgruppe von Ie an die $C \equiv C$ -Dreifachbindung der Propiolsäure das Produkt der Formel Ie1 entsteht, oder durch Veresterung der Hydroxygruppe von Ie mit der -COOH-Gruppe der Propiolsäure das Produkt der Formel Ie2 entsteht, oder durch beide oben genannten Reaktionen das Produkt der Formel Ie3 entsteht,

30



35



und

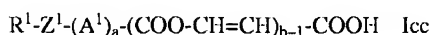
40

c1) im Produkt der Formel Ie1 die endständige Säuregruppe mit einem Propinoylderivat der Formel Id oder Iaa



45

umsetzt wie unter a) und b) beschrieben, und die endständige Hydroxygruppe mit einer Carbonsäure der Formel Id oder Icc



50

verestert, oder

c2) im Produkt der Formel Ie2 die endständige Säuregruppe mit einem Propinoylderivat der Formel Iaa oder Id umsetzt wie unter a) und b) beschrieben, und gegebenenfalls die endständige Propinoylgruppe mit einer Carbonsäure der Formel Ib oder Icc umsetzt wie unter a) und b) beschrieben, oder gegebenenfalls die endständige Hydroxygruppe mit einer Carbonsäure der Formel Icc oder Id verestert, oder

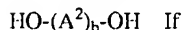
55

c3) mit dem Produkt der Formel Ie3 die unter c1) und c2) beschriebenen Reaktionen durchführt, wobei die Reihenfolge der in c1) bis c3) beschriebenen Reaktionsschritte beliebig gewählt werden kann,

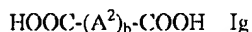
oder

d) eine Dihydroxyverbindung der Formel If

60



bzw. eine Dicarbonsäure der Formel Ig



65

in der unter a) bis c) beschriebenen Weise gegebenenfalls ein- oder mehrfach mit Propiolsäure reagieren läßt, und anschließend mit einem Propinoylderivat der Formel Iaa oder Id und/oder mit einer Carbonsäure der Formel Ib oder Icc umsetzt,

wobei R^1 , R^2 , A^1 bis A^4 , Z^1 bis Z^5 und a , b , c , d und m die in Formel I angegebene Bedeutung besitzen, und
 in den Verbindungen der Formel Ia1, Ia, Ic1 und Ic $a+b \neq 0$,
 in den Verbindungen der Formel Ib und Id $c+d \neq 0$,
 in den Verbindungen der Formel Ic, Ic1, Ic2, Ic3, If und Ig $b \neq 0$, und
 in den Verbindungen der Formel Iaa und Icc $a \neq 0$ gilt.

5

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen als Komponenten flüssigkristalliner Medien sowie zur Herstellung flüssigkristalliner Polymere, Polymernetzwerke und Polymerfilme.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein flüssigkristallines Medium mit mindestens zwei flüssigkristallinen Komponenten, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine erfindungsgemäße flüssigkristalline Verbindung enthält, sowie eine Flüssigkristallanzeige enthaltend ein solches Medium.

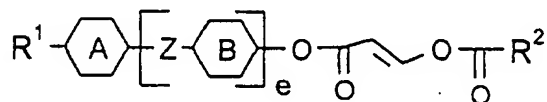
10

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind aus den erfindungsgemäßen Verbindungen hergestellte flüssigkristalline Polymere und Polymernetzwerke sowie die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen, Medien und Polymere in Flüssigkristallanzeigen, die auf dem Prinzip der verdrehten Zelle, dem Guest-Host-Effekt, dem Effekt der Deformation aufgerichteter Phasen oder der statischen oder dynamischen Streuung beruhen, weiterhin in cholesterischen oder ferroelektrischen Flüssigkristallanzeigen oder IPS- (in plane switching), Polymergel- oder PDL- (polymer dispersed liquid crystal displays), elektrooptischen Streuzellen, optischen Polarisations- oder Kompensationsfilmen, Orientierungsschichten, Farbfiltern oder holographischen Elementen, in photovernetzbaaren Klebern, zugfesten Fasern, flüssigkristallinen Pigmenten, Farbmitteln oder Kosmetika, diagnostischen Anwendungen, als Sicherheitsmarkierungen, in der nichtlinearen Optik und optischen Datenspeicherung sowie als Dotierstoffe.

15

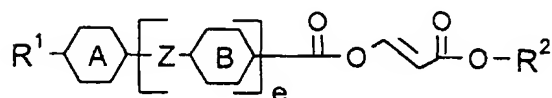
Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind solche der Formeln Ia bis Ii

20



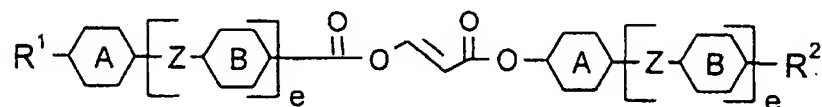
Ia

25



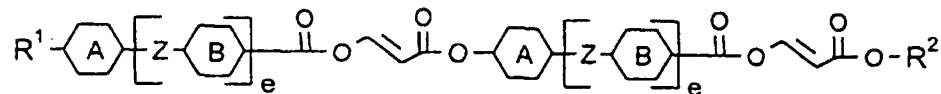
Ib

30



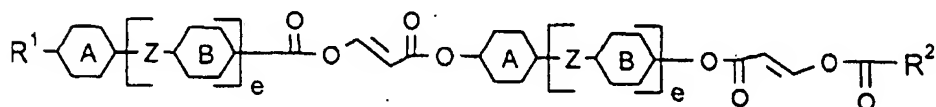
Ic

35



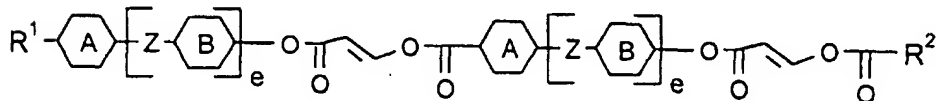
Id

40



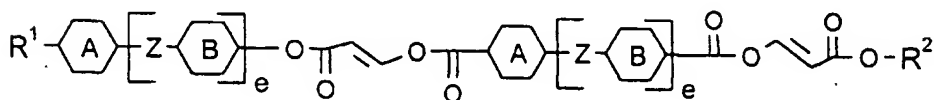
Ie

45



If

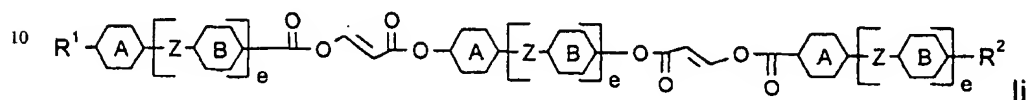
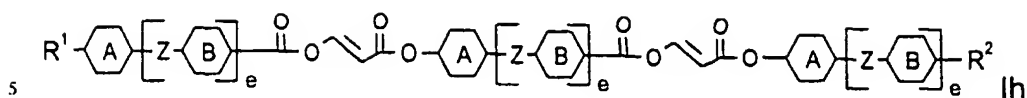
55



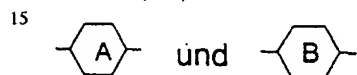
Ig

60

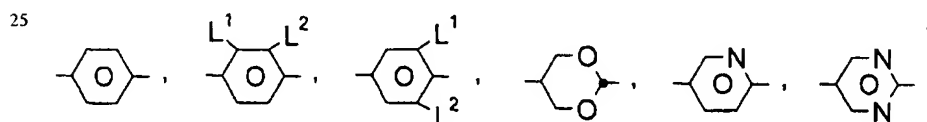
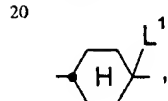
65



worin R1, R2, Z und e die in Formel I angegebene Bedeutung besitzen,



jeweils unabhängig voneinander

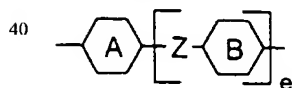


30 G^2 oder T^2 , und L^1 und L^2 jeweils unabhängig voneinander H, F, CN, Cl oder unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch F oder Cl substituiertes Alkyl, Alkoxy oder Alkanoyl mit 1 bis 7 C-Atomen bedeuten.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formeln Ia, Ib, Ic, Id, Ie, If und Ig, insbesondere solche der Formeln Ia, Ib und Ic.

35 L^1 und L^2 bedeuten vorzugsweise F, Cl, CN, NO_2 , CH_3 , C_2H_5 , OCH_3 , OC_2H_5 , COCH_3 , COC_2H_5 , CF_3 , OCF_3 , OCHF_2 , OC_2F_5 , insbesondere F, Cl, CN, CH_3 , C_2H_5 , OCH_3 , COCH_3 und OCF_3 , besonders bevorzugt F, Cl, CH_3 , OCH_3 und COCH_3 .

Im folgenden sind besonders bevorzugte Formeln für die Gruppe



aufgeführt. In diesen Formeln bedeutet Phe 1,4-Phenyl, welches zusätzlich in 2-, 3- und/oder 5-Position durch L^1 wie oben angegeben substituiert sein kann. Ferner bedeuten Pyd Pyridin-2,5-diyl, Pyr Pyrimidin-2,5-diyl, Cyc 1,4-Cyclohexylen, welches auch in 4-Position durch L^1 substituiert sein kann und Dio trans-1,3-Dioxan-2,5-diyl. Die Heterocyclen Pyd, Pyr und Dio schließen jeweils auch die möglichen Stellungsisomere ein. Z hat in diesen Formeln eine der in Formel I angegebenen Bedeutungen. Die nachfolgende Liste von bevorzugten Formeln beinhaltet auch deren Spiegelbilder.

50 -Phe- I 1-1

-Cyc- I 1-2

-Pyd- I 1-3

55 -Pyr- I 1-4

-Dio- I 1-5

60 -Phe-Z-Phe- I 2-1

-Cyc-Z-Phe- I 2-2

-Cyc-Z-Cyc- I 2-3

65 -Phe-Z-Pyd- I 2-4

-Phe-Z-Pyr- I 2-5

-Pyr-Z-Pyd-	I 2-6	
-Phe-Z-Dio-	I 2-7	
-Dio-Z-Dio-	I 2-8	5
-Cyc-Z-Dio-	I 2-10	
-Phe-Z-Phe-Z-Phe-	I 3-1	10
-Cyc-Z-Phe-Z-Phe-	I 3-2	
-Phe-Z-Cyc-Z-Phe-	I 3-3	
-Cyc-Z-Cyc-Z-Phe-	I 3-4	15
-Cyc-Z-Phe-Z-Cyc-	I 3-5	
-Cyc-Z-Cyc-Z-Cyc-	I 3-6	20
-Pyr-Z-Phe-Z-Phe-	I 3-7	
-Phe-Z-Pyr-Z-Phe-	I 3-8	
-Pyd-Z-Phe-Z-Phe-	I 3-9	25
-Phe-Z-Pyd-Z-Phe-	I 3-10	
-Dio-Z-Phe-Z-Phe-	I 3-11	30
-Phe-Z-Dio-Z-Phe-	I 3-12	
-Phe-Z-Phe-Z-Phe-	I 3-13	
-Dio-Z-Cyc-Z-Cyc-	I 3-14	35
-Cyc-Z-Dio-Z-Cyc-	I 3-15	
-Dio-Z-Dio-Z-Cyc-	I 3-16	40

Besonders bevorzugt sind die Teilformeln I 1-1 bis I 1-5 und I 2-1 bis I 2-10, insbesondere die Teilformeln I 1-1, I 1-2, I 2-1, I 2-2, 2-3 und I 2-4.

Z bedeutet in den oben angegebenen bevorzugten Formeln Ia bis Ii und den Teilformeln der Reihen I 1, I 2 und I 3 vorzugsweise -COO-, -OCO-, -CH₂CH₂-, -OCH₂-, -CH₂O-, -CH=CH-, -C≡C- oder eine Einfachbindung, insbesondere 45

-COO-, -OCO-, -CH₂CH₂-, -C≡C- oder eine Einfachbindung.
 Sofern Phe substituiertes 1,4-Phenylen bedeutet, so ist dieses vorzugsweise ein- oder mehrfach durch L¹ nach einer der oben genannten bevorzugten Bedeutungen substituiert. Es ist bevorzugt 2- oder 3-Fluor-, 2,3-Difluor-, 3,5-Difluor-, 2- oder 3-Chlor-, 2- oder 3-Methyl-, 2,3-Dimethyl-, 2- oder 3-Methoxy-, 2- oder 3-Trifluormethyl-, 2- oder 3-Trifluormethoxy-, 2- oder 3-Methylcarbonyl-, 2- oder 3-Cyano- oder 2,3-Dicyano-1,4-phenylen. Substituiertes 1,4-Cyclohexylen ist vorzugsweise 4-Cyano-1,4-cyclohexylen. Bei 1,4-Cyclohexylen ist im allgemeinen die trans-Konfiguration bevorzugt. 50

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander F, Cl, CN oder unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch Fluor substituiertes Alkyl, Alkoxy oder Alkenyl mit bis zu 12 C-Atomen bedeuten.

Z¹ bis Z⁵ bedeuten in den Verbindungen der Formel I besonders bevorzugt jeweils unabhängig voneinander -COO-, 55 -OCO-, -CH₂CH₂-, -OCH₂-, -CH₂O-, -CH=CH-, -C≡C- oder eine Einfachbindung.

Besonders bevorzugt sind ferner Verbindungen der Formel I, worin mindestens eine der Gruppen A¹ bis A⁴ eine zwei-bindige chirale Gruppe G² bedeutet, sowie Verbindungen, worin R¹ und/oder R² ein einbindige chirale Gruppe G¹ bedeuten.

Die chiralen Gruppen G¹ und G² sind vorzugsweise Zuckergruppen, Zuckeralkohole, Zuckersäuren, Milchsäuren, chirale substituierte Glykole, Steroidderivate, Terpenderivate, Aminosäuren oder Sequenzen von wenigen, vorzugsweise 1-5, Aminosäuren. 60

Besonders bevorzugte Gruppen G² sind Zuckerderivate wie beispielsweise Glucose, Mannose, Galactose, Fructose, Arabinose, Dextrose; Zuckeralkohole wie beispielsweise Sorbit, Mannit, Galactilo, oder deren Anhydroderivate wie beispielsweise Isosorbid (1,4 : 3,6-Dianhydro-D-sorbid); Zuckersäuren wie beispielsweise Gluconsäure, Gulonsäure, Ketogulonsäure; chirale substituierte Glykolreste wie beispielsweise Mono- oder Oligoethylen- oder propylenglykole, worin eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch Alkyl oder Alkoxy substituiert sind; Aminosäuren wie beispielsweise Alanin, Valin, Phenylglycin oder Phenylalanin, oder Sequenzen von 1 bis 5 dieser Aminosäuren. 65

Besonders bevorzugte Gruppen G^1 sind Steroidderivate wie beispielsweise Cholesteryl- oder Cholsäurereste; Terpen-derivate wie beispielsweise Menthyl, Neomenthyl, Campheryl, Pineyl, Terpinyyl, Isolongifolyl, Fenchyl, Carreyl, Myrthenyl, Nopyl, Geranyl, Linaloyl, Neryl, Citronellyl, Dihydrocitronellyl; Zuckersäurereste; Milchsäurereste oder einbindige Derivate der oben genannten Strukturelemente G^2 .

- 5 Weitere besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind solche, worin mindestens eine der Gruppen A^1 bis A^4 eine zweibindige chromophore Gruppe T^2 bedeutet, sowie Verbindungen, worin R^1 und/oder R^2 eine einbindige chromophore Gruppe T^1 bedeuten.

Die chromophore Gruppe T^2 ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Farbstoffe wie beispielsweise Azo-Triphenylmethan-, Anthrachinon-, Cyanin-, Pyrrolo[3,4]pyrrol-, Indigo-, Fluorescein-, Rhodanin-, Thionin-, Oxazol-, Benzimidazol- oder Perylenfarbstoffe.

Die chromophore Gruppe T^1 ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Farbstoffe wie beispielsweise die einbindigen Derivate der für T^2 genannten Farbstoffe.

Falls R^1 oder R^2 in den Verbindungen der Formel I einen Alkylrest und/oder einen Alkoxyrest bedeuten, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig, hat 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und bedeutet demnach bevorzugt Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy oder Heptoxy, ferner Methyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Methoxy, Octoxy, Nonoxy, Decoxy, Undecoxy, Dodecoxy, Tridecoxy oder Tetradecoxy.

Oxaalkyl bedeutet vorzugsweise geradkettiges 2-Oxapropyl (= Methoxymethyl), 2- (= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (= 2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxahexyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxaoctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadecyl.

Falls R^1 oder R^2 einen Alkylrest bedeuten, in dem eine CH_2 -Gruppe durch $-CH=CH-$ ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 10 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Vinyl, Prop-1-, oder Prop-2-enyl, But-1-, 2- oder But-3-enyl, Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-enyl, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder Hex-5-enyl, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyl, Oct-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder Oct-7-enyl, Non-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder Non-8-enyl, Dec-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder Dec-9-enyl.

Besonders bevorzugte Alkenylgruppen sind C_2 - C_7 -1E-Alkenyl, C_4 - C_7 -3E-Alkenyl, C_5 - C_7 -4-Alkenyl, C_6 - C_7 -5-Alkenyl und C_7 -6-Alkenyl, insbesondere C_2 - C_7 -1 E-Alkenyl, C_4 - C_7 -3E-Alkenyl und C_5 - C_7 -4-Alkenyl. Beispiele besonders bevorzugter Alkenylgruppen sind Vinyl, 1 E-Propenyl, 1 E-Butenyl, 1 E-Pentenyl, 1 E-Hexenyl, 1 E-Heptenyl, 3-Butenyl, 3E-Pentenyl, 3E-Hexenyl, 3E-Heptenyl, 4-Pentenyl, 4Z-Hexenyl, 4E-Hexenyl, 4Z-Heptenyl, 5-Hexenyl, 6-Heptenyl und dergleichen. Gruppen mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen sind im allgemeinen bevorzugt.

Falls R^1 oder R^2 einen Alkylrest bedeuten, in dem eine CH_2 -Gruppe durch $-O-$ und eine durch $-CO-$ ersetzt ist, so sind diese bevorzugt benachbart. Somit beinhalten diese eine Acyloxygruppe $-CO-O-$ oder eine Oxycarbonylgruppe $-O-CO-$. Vorzugsweise sind diese geradkettig und haben 2 bis 6 C-Atome.

Sie bedeuten demnach besonders Acetyloxy, Propionyloxy, Butyryloxy, Pentanoyloxy, Hexanoyloxy, Acetyloxymethyl, Propionyloxymethyl, Butyryloxymethyl, Pentanoyloxymethyl, 2-Acetyloxyethyl, 2-Propionyloxyethyl, 2-Butyryloxyethyl, 3-Acetyloxypropyl, 3-Propionyloxypropyl, 4-Acetyloxybutyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Pentoxycarbonyl, Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, Propoxycarbonylmethyl, Butoxycarbonylmethyl, 2-(Methoxycarbonyl)ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)ethyl, 2-(Propoxycarbonyl)ethyl, 3-(Methoxycarbonyl)propyl, 3-(Ethoxycarbonyl)propyl, 4-(Methoxycarbonyl)-butyl.

Falls R^1 oder R^2 einen Alkylrest darstellen, in dem zwei oder mehr CH_2 -Gruppen durch $-O-$ und/oder $-CO-O-$ ersetzt sind, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er verzweigt und hat 3 bis 12 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Bis-carboxy-methyl, 2,2-Bis-carboxy-ethyl, 3,3-Bis-carboxy-propyl, 4,4-Bis-carboxy-butyl, 5,5-Bis-carboxy-pentyl, 6,6-Bis-carboxy-hexyl, 7,7-Bis-carboxy-heptyl, 8,8-Bis-carboxy-octyl, 9,9-Bis-carboxy-nonyl, 10,10-Bis-carboxy-decyl, Bis-(methoxycarbonyl)-methyl, 2,2-Bis-(methoxycarbonyl)-ethyl, 3,3-Bis-(methoxycarbonyl)-propyl, 4,4-Bis-(methoxycarbonyl)-butyl, 5,5-Bis-(methoxycarbonyl)-pentyl, 6,6-Bis-(methoxycarbonyl)-hexyl, 7,7-Bis-(methoxycarbonyl)-heptyl, 8,8-Bis-(methoxycarbonyl)-octyl, Bis-(ethoxycarbonyl)-methyl, 2,2-Bis-(ethoxycarbonyl)-ethyl, 3,3-Bis-(ethoxycarbonyl)-propyl, 4,4-Bis-(ethoxycarbonyl)-butyl, 5,5-Bis-(ethoxycarbonyl)-hexyl.

Falls R^1 oder R^2 einen einfach durch CN oder CF_3 substituierten Alkyl- oder Alkenylrest bedeutet, so ist dieser Rest vorzugsweise geradkettig. Die Substitution durch CN oder CF_3 ist in beliebiger Position.

Falls R^1 oder R^2 einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest bedeuten, so ist dieser Rest vorzugsweise geradkettig und Halogen ist vorzugsweise F oder Cl. Bei Mehrfachsubstitution ist Halogen vorzugsweise F. Die resultierenden Reste schließen auch perfluorierte Reste ein. Bei Einfachsubstitution kann der Fluor- oder Chlorsubstituent in beliebiger Position sein, vorzugsweise jedoch in ω -Position. Beispiele für besonders bevorzugte geradkettige Gruppen mit endständigem Fluor sind Fluormethyl, 2-Fluorethyl, 3-Fluorpropyl, 4-Fluorbutyl, 5-Fluorpentyl, 6-Fluorhexyl und 7-Fluorheptyl. Andere Positionen des Fluors sind jedoch nicht ausgeschlossen.

Verbindungen der Formel I mit verzweigten Flügelgruppen R^1 oder R^2 können gelegentlich wegen einer besseren Löslichkeit in den üblichen flüssigkristallinen Basismaterialien von Bedeutung sein, insbesondere aber als chirale Dotierstoffe, wenn sie optisch aktiv sind. Smektsche Verbindungen dieser Art eignen sich als Komponenten für ferroelektrische Materialien.

Verbindungen der Formel I mit S_A -Phasen eignen sich beispielsweise für thermisch adressierte Displays.

Bevorzugte chirale verzweigte Reste R^1 bzw. R^2 sind 2-Butyl (=1-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, 2-Octyl, insbesondere 2-Methylbutyl, 2-Methylbutoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 2-Ethylhexoxy, 1-Methylhexoxy, 2-Octyloxy, 2-Oxa-3-methylbutyl, 3-Oxa-4-methylpentyl, 4-Methylhexyl, 2-Nonyl, 2-Decyl, 2-Dodecyl, 6-Methoxyoctoxy, 6-Methyloctoxy, 6-Methyloctanoyloxy, 5-Methylheptyloxy, 2-Methylbutyryloxy, 3-Methylvaleryloxy, 4-Methylhexanoyloxy, 2-Chlorpropionyloxy, 2-Chloro-3-methylbutyryloxy, 2-Chloro-4-methylvaleryloxy, 2-Chloro-3-methylvaleryloxy, 2-Methyl-3-oxapentyl, 2-Methyl-3-oxahexyl, 1-Methoxypropyl-2-oxy, 1-Ethoxypropyl-2-oxy, 1-Propoxypropyl-2-oxy, 1-Butoxypropyl-2-oxy, 2-Fluorooctyloxy, 2-Fluorodecyloxy.

Verbindungen der Formel I enthaltend achirale verzweigte Gruppen R^1 oder R^2 können auch als Cokomponenten in flüssigkristallinen Medien beispielsweise zur Unterdrückung der Kristallisationsneigung von Bedeutung sein. Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Bevorzugte achirale verzweigte Gruppen sind beispielsweise Isopropyl, Isobutyl (=Methylpropyl), Isopentyl (=3-Methylbutyl), Isopropoxy, 2-Methylpropoxy und 3-Methylbutoxy.

Erfindungsgemäße Verbindungen, die eine oder mehrere polymerisationsfähige Gruppe tragen, welche gegebenenfalls über eine Spacergruppe mit dem mesogenen Molekülteil verbunden sind, sind ebenfalls bevorzugt, insbesondere Verbindungen der Formel I, worin mindestens einer der Reste R^1 und R^2 $P-(Sp-X)_n$ bedeutet.

Die polymerisationsfähige Gruppe P bedeutet vorzugsweise Acryl, Methacryl, Chloracryl, Vinyl, Vinyloxy, Styryl, Styryloxy oder Epoxy, insbesondere Acryl, Methacryl, Vinyloxy oder Epoxy.

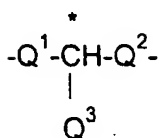
Als Spacergruppe Sp kommen alle für diesen Zweck bekannten Gruppen in Betracht. Sp ist vorzugsweise eine geradkettige oder verzweigte Alkylen-(d. h. zweibindige Alkyl-)gruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, besonders bevorzugt mit 1 bis 12 C-Atomen, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O-, -S-, -NH-, -N(CH₃)-, -CO-, -O-CO-, -S-CO-, -O-COO-, -CO-S-, -CO-O-, -CH(halogen)-, -CH(CN)-, -CH=CH- oder -C≡C- ersetzt sein können.

Typische Spacergruppen Sp sind beispielsweise $-(CH_2)_o$ -, $-(CH_2CH_2O)_r$ -, $-CH_2CH_2$ -, $-CH_2CH_2-S-CH_2CH_2$ - oder $-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2$ -, worin o 2 bis 12 und r 1 bis 3 bedeuten.

Bevorzugte Spacergruppen Sp sind beispielsweise Ethylen, Propylen, Butylen, Pentylen, Hexylen, Heptylen, Octylen, Nonylen, Decylen, Undecylen, Dodecylen, Octadecylen, Ethylenoxyethylen, Methylenoxybutylen, Ethylen-Thioethylen, Ethylen-N-methyliminoethylen, 1-Methylalkylen, Ethenylen, Propenylen und Butenylen.

Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen der Formel I worin Sp eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 2 bis 6 C-Atomen bedeutet. Geradkettige Gruppen sind besonders bevorzugt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die Verbindungen der Formel I mindestens eine chirale Spacergruppe Sp, insbesondere eine chirale Spacergruppe der folgenden Formel:



worin

Q^1 und Q^2 jeweils unabhängig voneinander Alkylen oder Alkylenoxy mit 1 bis 10 C-Atomen, worin auch ein eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch -O-, -S-, -NH-, -N(CH₃)-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -CH=CH- oder -C≡C- so ersetzt sein können, daß O- und/oder S-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, welches gegebenenfalls auch durch F, Cl oder CN ein- oder mehrfach substituiert sein kann,

Q^3 Halogen, CN oder von Q^1 und Q^2 verschiedenes Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen bedeuten.

In Verbindungen der Formel I worin R^1 und R^2 gleichzeitig $P-(Sp-X)_n$ bedeuten, können die beiden Spacergruppen Sp und/oder die beiden polymerisationsfähigen Gruppen P gleich oder verschieden sein.

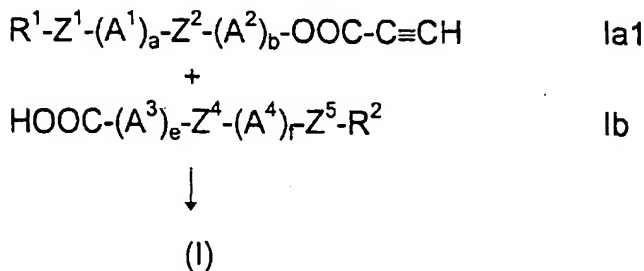
Die Ausbildung des mesogenen Zwischengliedes B und die Darstellung der neuen flüssigkristallinen Verbindungen, die das Zwischenglied B enthalten, erfolgt nach Verfahren, die für nicht flüssigkristalline Analoge beschrieben worden sind, wie z. B. in T. Wakabayashi et al., Tetrahedron Lett. 36, 5585 (1995) und L. A. Miller, C. A. 61, 9405 h, 1964.

Dieses Verfahren entsprechend wird entweder Methylpropionat mit verschiedenen organischen Carbonsäuren in Gegenwart eines gemischten Metallsulfid-Cubantypcluster-Komplexes der Struktur $[PdMo_3S_4(tacn)_3Cl]$ $[PF_6]_3$ (tacn = 1,4,7-Triazacyclononan) oder Methylpropiolat in Gegenwart schwach basischer (z. B. Pyridin) oder schwach saurer (z. B. Fe-III-acetat) Katalysatoren mit Essigsäure, Benzoesäure, Acrylsäure, 2-Naphthalincarbonsäure oder 9-Fluorencarbonsäure im Sinne einer Michaeladdition zu den entsprechenden Acyloxyacrylaten umgesetzt.

Diese Transformation gelingt nun auch überraschenderweise mit den strukturell komplexeren Carbonsäuren und Propiolaten, die als Schlüsselreaktion zu den erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Verbindungen der Formel I führt.

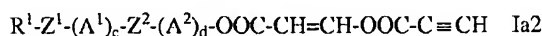
Die Pd/Mo-katalysierte Reaktion führt wegen der milden Reaktionsbedingungen zum Z(cis)-Acyloxyacrylat, das aber durch Erhöhung des Basenzusatzes (z. B. NEt_3 , Pyridin) und der Temperatur (z. B. von 40°C auf 80°C) in das E(trans)-Isomere umwandelbar ist.

So werden beispielsweise erfindungsgemäße Verbindungen der Formel I, worin Z^3 ein Strukturelement M' mit $m=1$ bedeutet, erhalten, wenn man eine Carbonsäure der Formel Ib mit einem Propiolat der Formel Ia1 gemäß folgendem Schema umsetzt.



Die Darstellung der Vorstufen der Formel Ib gelingt nach klassischen, in der Flüssigkristallchemie bekannten Verfahren. Die Synthese der Propiolsäureester Ia1 erfolgt aus Propiolsäure (Propargylsäure) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{COOH}$ und den entsprechenden Alkoholen $\text{R}^1-\text{Z}^1-(\text{A}^1)_a-\text{Z}^2-(\text{A}^2)_b-\text{OH}$ (die wiederum ebenfalls nach klassischen Verfahren darstellbar sind) z. B. mittels Dicyclohexylcarbodiimid als wasserentziehendem Mittel.

- 5 Verbindungen der Formel I, worin Z^3 ein Strukturelement M' mit $n=2$ bedeutet, erhält man, wenn man das Propiolat der Formel Ia1 nochmals mit Propiolsäure umsetzt, wobei die Carboxylgruppe der Propiolsäure an die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung des Propiolats Ia1 addiert wird, und das dabei entstandene Produkt der Formel Ia2



10

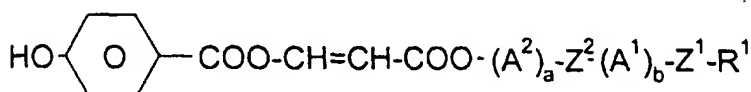
mit der Carbonsäure der Formel Ib wie oben beschrieben zur Reaktion bringt.

Zur Darstellung von Verbindungen der Formel I, worin Z^3 ein Strukturelement M' mit $n=3$ bedeutet, wird das Propiolat der Formel Ia2 in analoger Weise nochmals mit Propiolsäure umgesetzt, und das resultierende Zwischenprodukt mit der Säure der Formel Ib zur Reaktion gebracht.

- 15 In Analogie zu den oben beschriebenen Synthesen erfolgt die Herstellung von strukturinversen Verbindungen, worin Z^3 ein Strukturelement M'' mit $m=1, 2$ oder 3 bedeutet, indem man die Reste $\text{R}^1-\text{Z}^1-(\text{A}^1)_c-\text{Z}^2-(\text{A}^2)_d-$ und $-(\text{A}^3)_e-\text{Z}^4-(\text{A}^4)_f-\text{Z}^5-\text{R}^2$ in den oben beschriebenen Formeln für die Vorstufen und Zwischenprodukte miteinander vertauscht.

Eine andere Möglichkeit zur Synthese der erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Verbindungen besteht darin, daß man zunächst z. B. p-Hydroxybenzoesäure mit einem Propiolat z. B. der Formel Ia zum Produkt

20

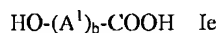


25

umsetzt, die freie Hydroxygruppe des Produkts mit Propiolsäure verestert und das entstehende Produkt anschließend einer weiteren Umsetzung mit dem Propiolat der Formel Ia unterwirft.

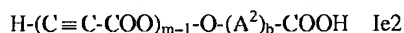
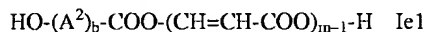
In Analogie zur oben beschriebenen Reaktion kann anstelle von p-Hydroxybenzoesäure beispielsweise auch eine Hydroxycarbonsäure der Formel Ie

30



verwendet werden, woraus durch ein- oder mehrfache Umsetzung mit Propiolsäure das Produkt der Formel Ie1, durch Veresterung der Hydroxygruppe mit Propiolsäure das Produkt der Formel Ie2, oder durch beide oben genannten Reaktionen das Produkt der Formel Ie3 entsteht,

35



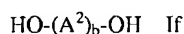
40



Aus diese Zwischenprodukten können durch Umsetzung mit Verbindungen der Formeln Ia1, Ib, Ia2 bzw. strukturanalogen Verbindungen in der oben beschriebenen Weise Verbindungen der Formel I hergestellt werden, wobei die Reihenfolge der einzelnen Reaktionsschritte beliebig gewählt werden kann.

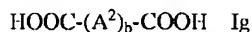
45

Weitere Herstellungsmöglichkeiten von Verbindungen der Formel I ergeben sich aus der Veresterung von Hydrochinon bzw. allgemein Dihydroxyverbindungen der Formel If



50

mit Propiolsäure oder Propiolsäurederivaten der Formel Ib, oder durch doppelte Addition von Propiolsäure oder Propiolsäurederivaten der Formel Ia an Terephthalsäure bzw. allgemein an Dicarbonsäuren der Formel Ig



55

In den oben ausgeführten Reaktionsbeschreibungen besitzen R^1 , R^2 , A^1 bis A^4 , Z^1 bis Z^5 und a , b , c , d und m die in Formel I angegebene Bedeutung.

Die Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen, die polymerisierbare Gruppen tragen, erfolgt prinzipiell wie oben beschrieben. Dabei ist es unter Umständen vorteilhaft, die reaktiven Gruppen $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$ während der Synthese in geschützter Form umzusetzen und danach die Schutzgruppen abzuspalten, oder diese reaktiven Gruppen erst im letzten Reaktionsschritt einzuführen.

60

Die Verknüpfung des Zwischengliedes M' bzw. M'' mit chiralen und chromophoren Gruppen erfolgt ebenfalls analog zu den oben genannten Methoden.

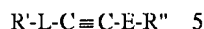
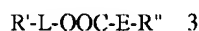
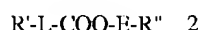
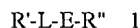
Die oben erwähnten bekannten Methoden z. B. zur Darstellung der Vorstufen der Formel Ib oder zur Einführung und Abspaltung von Schutzgruppen sind in der Literatur (z. B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben, und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

65

Weitere Darstellungsmethoden finden sich in den nachfolgenden Beispielen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich auch zur Verwendung als Komponenten flüssigkristalliner Medien. Erfindungsgemäße flüssigkristalline Medien enthalten vorzugsweise neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I als weitere Bestandteile 2 bis 40, insbesondere 4 bis 30 Komponenten. Ganz besonders bevorzugt enthalten diese Medien neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen 7 bis 25 Komponenten. Diese weiteren Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus nematischen oder nematogenen (monotropen oder isotropen) Substanzen, insbesondere Substanzen aus den Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexan-carbonsäurephenyl- oder cyclohexylester, Phenyl- oder Cyclohexyl-ester der Cyclohexylbenzoesäure, Phenyl- oder Cyclohexyl-ester der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Cyclohexyl-phenylester der Benzoesäure, der Cyclohexancarbonsäure, bzw. der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Phenylcyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexylcyclohexene, 1,4-Bis-cyclohexylbenzole, 4,4'-Biscyclohexylbiphenyl, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexylpyridine, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, Phenyl- oder Cyclohexyl-1,3-dithiane, 1,2-Diphenylethane, 1,2-Dicyclohexylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylethane, 1-Cyclohexyl-2-(4-phenylcyclohexyl)-ethane, 1-Cyclohexyl-2-biphenylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexyl-phenylethane, gegebenenfalls halogenierten Stilbene, Benzylphenylether, Toluene und substituierten Zimtsäuren. Die 1,4-Phenylengruppen in diesen Verbindungen können auch fluoriert sein.

Die wichtigsten als weitere Bestandteile erfindungsgemäßer Medien in Frage kommenden Verbindungen lassen sich durch die Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 charakterisieren:



In den Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeuten L und E, die gleich oder verschieden sein können, jeweils unabhängig voneinander einen bivalenten Rest aus der aus -Phe-, -Cyc-, -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, Cyc-Cyc-, -Pyr-, -Dio-, -G-Phe- und -G-Cyc- sowie deren Spiegelbilder gebildeten Gruppe, wobei Phe unsubstituiertes oder durch Fluor substituiertes 1,4-Phenyl, Cyc trans-1,4-Cyclohexyl oder 1,4-Cyclohexyl, Pyr Pyrimidin-2,5-diyl oder Pyridin-2,5-diyl, Dio 1,3-Dioxan-2,5-diyl und G 2-(trans-1,4-Cyclohexyl)-ethyl, Pyrimidin-2,5-diyl, Pyridin-2,5-diyl oder 1,3-Dioxan-2,5-diyl bedeuten.

Vorzugsweise ist einer der Reste L und E Cyc, Phe oder Pyr. E ist vorzugsweise Cyc, Phe oder Phe-Cyc. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Medien eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin L und E ausgewählt sind aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und gleichzeitig eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin einer der Reste L und E ausgewählt ist aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und der andere Rest ausgewählt ist aus der Gruppe -Phe-Phe-, Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-, und gegebenenfalls eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin die Reste L und E ausgewählt sind aus der Gruppe -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-.

R' und R'' bedeuten in einer kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkenyloxy oder Alkanoyloxy mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen. Im folgenden wird diese kleinere Untergruppe Gruppe A genannt und die Verbindungen werden mit den Teilformeln 1a, 2a, 3a, 4a und 5a bezeichnet. Bei den meisten dieser Verbindungen sind R' und R'' voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste meist Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl ist.

In einer anderen als Gruppe B bezeichneten kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeutet R'' -F, -Cl, -NCS oder -(O); $CH_3-(CH_2)_{k+1}F_kCl$, wobei i 0 oder 1 und k+1, 1, 2 oder 3 sind; die Verbindungen, in denen R'' diese Bedeutung hat, werden mit den Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b bezeichnet. Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b, in denen R'' die Bedeutung -F, -Cl, -NCS, -CF₃, -OCHF₂ oder -OCF₃ hat.

In den Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b hat R' die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a-5a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl.

In einer weiteren kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeutet R'' -CN; diese Untergruppe wird im folgenden als Gruppe C bezeichnet und die Verbindungen dieser Untergruppe werden entsprechend mit Teilformeln 1c, 2c, 3c, 4c und 5c beschrieben. In den Verbindungen der Teilformeln 1c, 2c, 3c, 4c und 5c hat R' die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a-5a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl, Alkoxy oder Alkenyl.

Neben den bevorzugten Verbindungen der Gruppen A, B und C sind auch andere Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 mit anderen Varianten der vorgesehenen Substituenten gebräuchlich. Alle diese Substanzen sind nach literaturbekannten Methoden oder in Analogie dazu erhältlich.

Die erfindungsgemäßen Medien enthalten neben den Verbindungen der Formel I vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen, welche ausgewählt werden aus der Gruppe A und/oder Gruppe B und/oder Gruppe C. Die Massenanteile der Verbindungen aus diesen Gruppen an den erfindungsgemäßen Medien sind vorzugsweise

Gruppe A: 0 bis 90%, vorzugsweise 20 bis 90%, insbesondere 30 bis 90%

Gruppe B: 0 bis 80%, vorzugsweise 10 bis 80%, insbesondere 10 bis 65%

Gruppe C: 0 bis 80%, vorzugsweise 5 bis 80%, insbesondere 5 bis 50%

wobei die Summe der Massenanteile der in den jeweiligen erfindungsgemäßen Medien enthaltenen Verbindungen aus den Gruppen A und/oder B und/oder C vorzugsweise 5% bis 90% und insbesondere 10% bis 90% beträgt.

Die erfindungsgemäßen Medien enthalten vorzugsweise 1 bis 40%, insbesondere vorzugsweise 5 bis 30% an Verbindungen der Formel I. Weiterhin bevorzugt sind Medien, enthaltend mehr als 40%, insbesondere 45 bis 90% an Verbindungen der Formel I. Die Medien enthalten vorzugsweise 1 bis 5, besonders bevorzugt 2, 3, 4 oder 5 Verbindungen der Formel I.

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendbaren Flüssigkristallmischungen erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel wird die gewünschte Menge der in geringerer Menge verwendeten Komponenten in der den Hauptbestandteil ausmachenden Komponenten gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Es ist auch möglich, Lösungen der Komponenten in einem organischen Lösungsmittel, z. B. in Aceton, Chloroform oder Methanol, zu mischen und das Lösungsmittel nach Durchmischung wieder zu entfernen, beispielsweise durch Destillation.

Die Flüssigkristallmedien können auch weitere, dem Fachmann bekannte und in der Literatur beschriebene Zusätze enthalten. Beispielsweise können 0–15% 10 pleochroitische Farbstoffe oder chirale Dotierstoffe zugesetzt werden.

Die Herstellung von flüssigkristallinen Polymeren und Copolymeren aus den erfindungsgemäßen Verbindungen wird durch Polymerisation, Copolymerisation oder polymeranaloge Umsetzung nach bekannten Verfahren durchgeführt.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße flüssigkristalline Polymere, Copolymere oder (Co-)Polymernetzwerke, die eine oder mehrere mesogene Gruppen in der Polymerhauptkette aufweisen.

Ferner bevorzugt sind erfindungsgemäße flüssigkristalline Polymere, Copolymere oder (Co-)Polymernetzwerke, die eine oder mehrere mit der Polymerhauptkette verknüpften Seitenketten aufweisen, welche eine oder mehrere mesogene Gruppen enthalten.

Erfindungsgemäße Verbindungen mit einer oder mehreren polymerisationsfähigen Gruppen, insbesondere solche der Formel I, die eine endständige vinyloge $\text{CH}_2=\text{CH}$ -Gruppe oder Epoxygruppe tragen, können z. B. durch radikalische, anionische oder kationische Polymerisation, ggf. zusammen mit geeigneten Comonomeren, nach den bekannten Verfahren zu flüssigkristallinen Seitenkettenpolymeren (co)polymerisiert werden.

Verbindungen, die zwei oder mehr dieser polymerisierbaren Gruppen aufweisen, können direkt zu Polymernetzwerken umgesetzt werden.

Erfindungsgemäße Verbindungen, die als polymerisationsfähige Gruppen z. B. endständige -OH-, -COOH oder -NH₂-Gruppen tragen, können, ggf. zusammen mit geeigneten Comonomeren, durch Polykondensation zu flüssigkristallinen Hauptkettenpolymeren (co)polymerisiert werden.

Erfindungsgemäße Verbindungen, die als polymerisationsfähige Gruppen z. B. endständige $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ - oder $\text{HC}\equiv\text{CH}$ -COO-Gruppen tragen, können, ggf. zusammen mit geeigneten Comonomeren, durch Polyaddition zu flüssigkristallinen Hauptkettenpolymeren (co)polymerisiert werden.

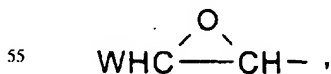
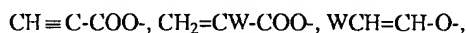
Darüber hinaus können erfindungsgemäße Verbindungen, die z. B. eine endständige $\text{CH}_2=\text{CH}$ -, HO-, H₂N-, HOOC-, $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ -, $\text{HC}\equiv\text{CH}$ -COO- oder Epoxy-Gruppe tragen, durch polymeranaloge Umsetzung mit einem entsprechenden reaktiven Gruppen aufweisenden Polymerrückgrat verknüpft werden.

Aus erfindungsgemäßen Verbindungen, die als polymerisationsfähige Gruppen zwei endständige Propinoylgruppen $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{COO}-$ enthalten, können z. B. durch Polyaddition mit Dicarbonsäuren direkt flüssigkristalline Hauptkettenpolymere hergestellt werden. Hierbei haben sich die oben genannten, z. B. in T. Wakabayashi et al., Tetrahedron Lett. 36, 5585 (1995) und L. A. Miller, C. A. 61, 9405 h, 1964 beschriebenen, Katalysatoren bewährt. In durch Pd/Mo-Katalyse dargestelltem Polymer bildet sich unter milden, nicht isomerisierenden Bedingungen die Gruppe M in der Z-Konfiguration aus.

Analog hierzu können flüssigkristalline Hauptkettenpolymere aus erfindungsgemäßen Verbindungen, die als polymerisationsfähige Gruppen eine endständige Propinoylgruppen $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{COO}-$ und eine endständige HOOC-Gruppe enthalten, durch Polyaddition hergestellt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Anmeldung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von oligomeren oder polymeren flüssigkristallinen Verbindungen enthaltend mindestens ein Strukturelement der Formel M' oder M", indem man

a*) eine oder mehrere Verbindungen der Formel I, worin R¹ und/oder R² P-(Sp-X)_n- und P jeweils unabhängig voneinander



oder $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Phenyl}-(\text{O})_k-$, wobei W H, CH₃ oder Cl und k 0 oder 1 ist, bedeuten, gegebenenfalls in Gegenwart von einer oder mehreren weiteren polymerisierbaren Verbindungen, die mindestens eine polymerisationsfähige Gruppe aufweisen, radikalisch, kationisch oder anionisch (co-)polymerisiert,

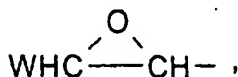
oder

b*) eine oder mehrere Verbindungen der Formel I worin R¹ und R² P-(Sp-X)_n- und P jeweils unabhängig voneinander $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{COO}-$, $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ -, H₂N-, HO-, HOOC- oder HS bedeuten, gegebenenfalls in Gegenwart von einer oder mehreren weiteren Verbindungen, die mindestens zwei Gruppen aufweisen, welche zur Reaktion mit den oben genannten Gruppen P geeignet sind, durch Polykondensation oder Polyaddition copolymerisiert,

oder

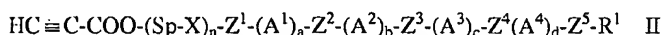
c*) eine oder mehrere Verbindungen der Formel I, worin R^1 und/oder R^2 $P-(Sp-X)_n$ - und P jeweils unabhängig voneinander

$CH \equiv C-COO-$, $CH_2=CW-COO-$, $WCH=CH-O-$,



$CH_2=CH$ -Phenyl-(O) $_k$ -, $N=C=O$ -, H_2N -, HO -, $HOOC$ - oder HS -, wobei W H, CH_3 oder Cl und k 0 or 1 ist, bedeuten, durch polymeranaloge Umsetzung an eine Polymerhauptkette, wie beispielsweise ein Polyhydrogensiloxan, ein Polyol, eine Polysäure, ein Polyamin oder ein Polyamid addiert, gegebenenfalls in Gegenwart von einer oder mehreren weiteren Verbindungen, die mindestens eine für die polymeranaloge Umsetzung mit den oben genannten Polymerhauptketten geeignete Gruppe aufweisen.

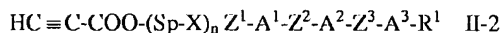
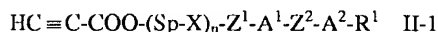
Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung richtet sich auf oligomere und polymere flüssigkristalline Verbindungen enthaltend mindestens ein Strukturelement der Formel M' oder M'', die aus polymerisierbaren Verbindungen der Formel II hergestellt werden



worin Sp, X, n, A^1 bis A^4 , a, b, c, d und R^1 jeweils unabhängig voneinander eine der in Formel I angegebenen Bedeutungen besitzen, und Z^1 bis Z^5 jeweils unabhängig voneinander eine der für Z in Formel I angegebenen Bedeutungen besitzen, indem man eine oder mehrere Verbindungen der Formel II, worin R^1 $P-(Sp-X)_n$ und P $HOOC$ - bedeuten, gemäß b*) copolymerisiert, oder eine oder mehrere Verbindungen der Formel II gemäß c*) an eine Polysäure addiert,

d*) eine oder mehrere Verbindungen der Formel II, worin R^1 $P-(Sp-X)_n$ und P $HC \equiv C-COO$ - bedeuten, mit einer oder mehreren Dicarboxylverbindungen der Formel $HOOC-(U)_u$ $COOH$ copolymerisiert, gegebenenfalls in Gegenwart von einer oder mehreren weiteren Verbindungen, die mindestens zwei Gruppen aufweisen, welche zur Reaktion mit den Dicarboxylverbindungen und/oder den Verbindungen der Formel II geeignet sind, wobei u 0 oder 1 ist und U jeweils unabhängig voneinander eine zweibindige aliphatische, iso- oder heterocycloaliphatische oder iso- oder heteroaromatische Gruppe bedeutet, die auch substituiert sein kann.

Die Verbindungen der Formel II sind neu und sind ein weiterer Gegenstand der Erfindung. Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel II sind solche der folgenden Unterformeln



worin Sp, X, n, A^1 bis A^4 , Z^1 bis Z^4 und R^1 die in Formel II angegebene Bedeutung besitzen, insbesondere solche, worin A^1 , A^2 , A^3 und A^4 jeweils unabhängig voneinander



wie sie vorstehend definiert bedeuten.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel II-1, worin $-A^1-Z^2-A^2-$ aus den bevorzugten Formeln I 2-1 bis I 2-10 ausgewählt ist, sowie Verbindungen der Formel II-2, worin $-A^1-Z^2-A^2-Z^3-A^3-$ aus den bevorzugten Formeln I 3-1 bis I 3-16 ausgewählt ist.

Ferner können erfindungsgemäße Oligomere und Polymere hergestellt werden durch (Co-) Polymerisation einer polymerisierbaren flüssigkristallinen Mischung enthaltend folgende Komponenten

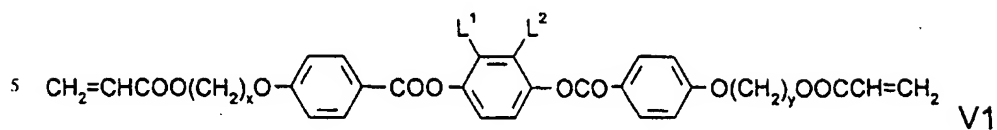
- A) eine oder mehrere Verbindungen der Formel I mit einer oder mehreren polymerisationsfähigen Gruppen,
- B) mindestens eine Initiatorkomponente,
- C) gegebenenfalls eine oder mehrere weitere polymerisierbare mesogene oder nicht mesogene Verbindungen,
- D) gegebenenfalls eine oder mehrere nicht polymerisierbare mesogene Verbindungen,
- E) gegebenenfalls einen oder mehrere chirale Dotierstoffe.

Die oben genannten polymerisierbaren flüssigkristallinen Mischungen sind neu und ein weiterer Gegenstand der Erfindung.

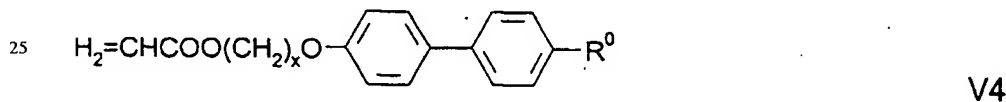
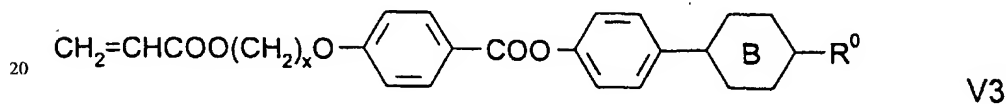
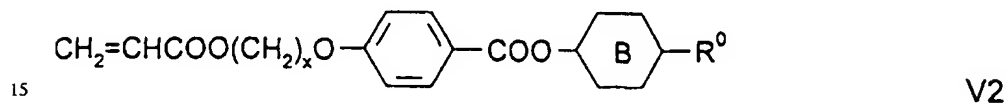
Geeignete polymerisierbare mesogene Verbindungen der Komponente C), die als Comonomere zusammen mit den erfindungsgemäßen Verbindungen polymerisiert werden können, sind beispielsweise beschrieben in WO 93/22397; EP 0,261,712; DE 195,04,224; WO 95/22586 oder WO 97/00600. Die darin offenbarten Verbindungen sollen jedoch lediglich als Beispiele dienen, ohne den Gegenstand der vorliegenden Erfindung einzuschränken.

Typische Beispiele für Verbindungen der Formel V sind solche der folgenden Liste, die den Gegenstand der vorliegen-

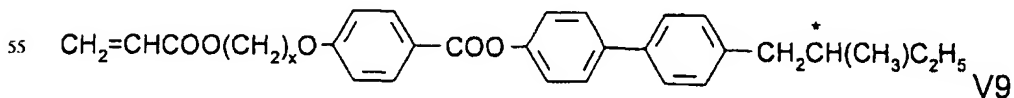
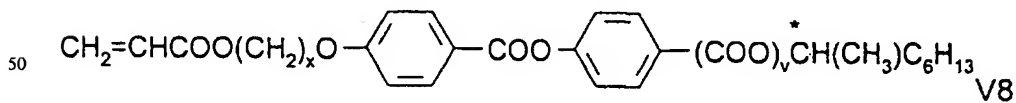
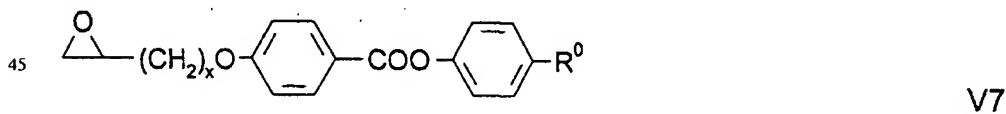
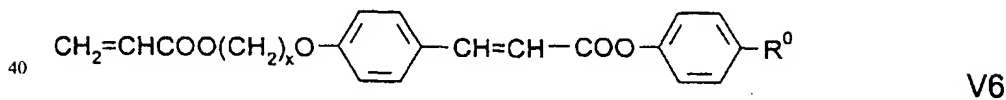
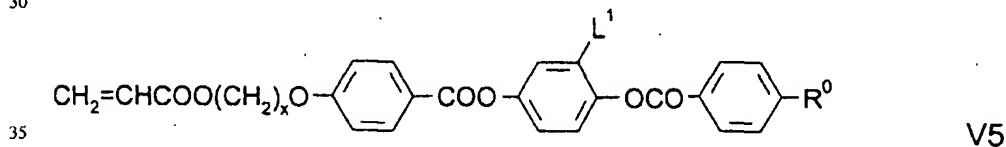
den Erfindung weiter veranschaulichen soll, ohne ihn einzuschränken:



10

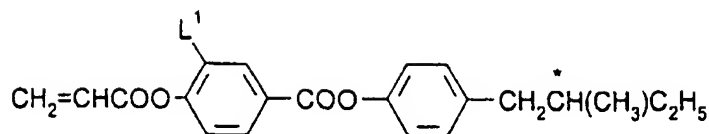


30

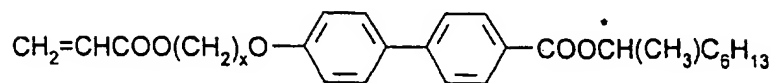


60

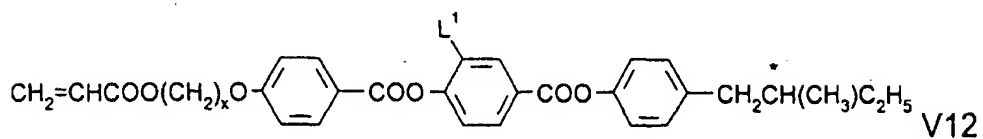
65



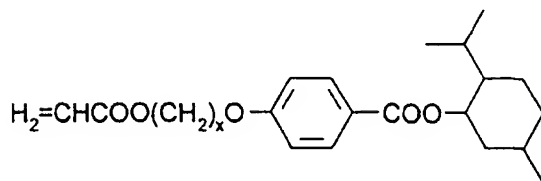
V10



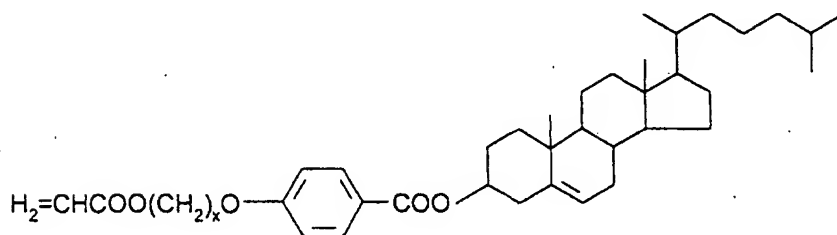
V11



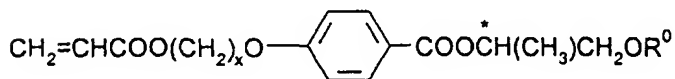
V12



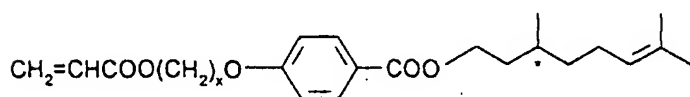
V13



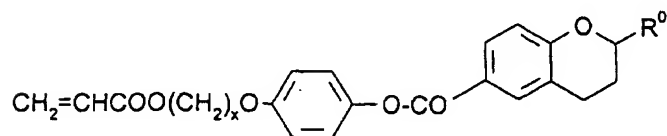
V14



V15



V16



V17

In diesen Verbindungen bedeuten x und y jeweils unabhängig voneinander 1 bis 12, B 1,4-Phenylen oder 1; 4-Cyclohexylen, R⁰ F, Cl, CN oder Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 12 C-Atomen, welches gegebenenfalls durch F oder Cl ein- oder mehrfach substituiert ist, und L¹ und L² jeweils unabhängig voneinander H, F, Cl, CN, oder unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch F oder Cl substituiertes Alkyl, Alkoxy oder Alkanoyl mit 1 bis 7 C-Atomen.

Die polymerisierbaren Verbindungen der Formel V können durch an sich bekannte Methoden hergestellt werden, die in Standardwerken der organischen Chemie wie beispielsweise Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Thieme-Verlag, Stuttgart beschrieben sind. Weitere Herstellungsmethoden finden sich z. B. in den oben zitierten Druckschriften WO 93/22397; EP 0 261 712; DE 195,04,224; WO 95/22586 und WO 97/00600.

Die in Komponente A) und C) verwendeten polymerisierbaren Verbindungen sind vorzugsweise mono- oder bifunk-

tionell, d. h. sie besitzen eine oder zwei polymerisierbare funktionelle Gruppen.

Die erfindungsgemäßen polymerisierbaren flüssigkristallinen Mischungen können zusätzlich oder als Alternative zu den chiralen polymerisierbaren Verbindungen auch eine oder mehrere nichtpolymerisierbare chirale Verbindungen enthalten, welche mesogen oder nicht-mesogen sein können. Hierfür eignen sich beispielsweise kommerziell erhältliche

5 Dotierstoffe, wie z. B. R 811 oder R 1011 (Merck KGaA, Darmstadt).

Die erfindungsgemäßen polymerisierbaren flüssigkristallinen Mischungen können außer den oben genannten Komponenten weitere Komponenten wie beispielsweise Katalysatoren, Sensibilisatoren, Stabilisatoren, co-reaktive Monomere oder oberflächenaktive Substanzen enthalten.

Zur Erhöhung der Vernetzungsdichte bei der Herstellung erfindungsgemäßer flüssigkristalliner Polymernetzwerke

10 enthalten die erfindungsgemäßen Mischungen zusätzlich oder alternativ zu den mesogenen polymerisierbaren Verbindungen vorzugsweise bis zu 20% einer nicht-mesogenen Verbindung mit zwei oder mehreren polymerisierbaren Gruppen (bi- oder multifunktionelle Verbindungen).

Typische Beispiele für bifunktionelle nicht mesogene Verbindungen sind Alkyldiacrylate oder Alkyldimethacrylate mit Alkylgruppen mit 1 bis 20 C-Atomen. Typische Beispiele für multifunktionelle nichtmesogene Verbindungen mit

15 sind Trimethylpropantrimethacrylat oder Pentaerythritoltetraacrylat.

Flüssigkristalline Polymere können aus den erfindungsgemäßen polymerisierbaren Mischungen z. B. durch Lösungspolymerisation oder Substanzpolymerisation nach den hierfür bekannten Methoden hergestellt werden.

Beispielsweise kann eine erfindungsgemäße Mischung mittels radikalischer Lösungspolymerisation in einem Lösungsmittel wie Dichlormethan, Tetrahydrofuran oder Toluol in Gegenwart eines Initiators wie AIBN durch 24-stündiges Erhitzen auf 30 bis 60°C polymerisiert werden.

20

Eine besonders bevorzugte Methode zur Darstellung flüssigkristalliner Polymere, Polymernetzwerke und Polymergele ist die in-situ-Photopolymerisation von polymerisierbaren Mischungen in Gegenwart von hierzu geeigneten Photoinitiatoren. Hierfür eignen sich besonders erfindungsgemäße Verbindungen, welches eine oder mehrere Acryl-, Methacryl-, Epoxy- oder Vinyloxygruppen aufweisen, insbesondere solche der Formel I und II.

25 Zu diesem Zweck werden die polymerisierbaren Mischungen vorzugsweise auf ein Substrat aufgebracht, orientiert und durch Bestrahlung z. B. mit UV-Licht photochemisch polymerisiert oder vernetzt. Eine allgemeine Beschreibung dieser Methode findet sich in der Literatur, beispielsweise in D. J. Broer et al., Makromol.Chem. 190, 2255ff. und 3202ff. (1989).

Geeignete Substrate sind beispielsweise Glasplatten oder Plastiksubstrate wie z. B. Filme aus Polyethyleneterephthalat (PET), Polyvinylalkohol (PVA), Polycarbonat (PC) oder Triacetylcellulose (TAC).

30

Geeignete Initiatoren sind z. B. solche, die bei Erhitzen oder Bestrahlung zu freien Radikalen oder Ionen zerfallen, welche die Polymerisation starten.

Als radikalische Photoinitiatoren eignen sich z. B. die kommerziell erhältlichen Irgacure 651, Irgacure 184, Darocure 1173 oder Darocure 4205 (Ciba Geigy AG), als kationische Photoinitiatoren z. B. UVI 6974 (Union Carbide).

35 Die erfindungsgemäße polymerisierbare flüssigkristalline Mischung enthält vorzugsweise 0.01 bis 10%, insbesondere 0.05 bis 8%, ganz besonders bevorzugt 0.1 bis 5% einer Initiatorkomponente, vorzugsweise eines UV-Photoinitiators.

Eine einheitliche Orientierung der polymerisierbaren flüssigkristallinen Mischung kann man durch mechanische Kräfte, wie z. B. Scheren, oder durch Anlegen eines elektrischen oder magnetischen Feldes erreichen. In manchen Fällen wird die Mischung bereits beim Auftragen, z. B. durch Aufrakeln, auf das Substrat orientiert. Ferner ist es möglich, zur

40 Erzielung oder Verbesserung der einheitlichen Orientierung der Mischung das Substrat mit einer Orientierungsschicht, beispielsweise aus geriebenem Polyimid oder SiO_x , zu versehen, oder die aufgetragene Mischung mit einem zweiten Substrat zu bedecken, wobei zusätzliche Orientierungseffekte oder Scherkräfte auftreten können.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen, Oligomere, Polymere, Copolymere, (Co-) Polymerneitzwerke und Mischungen eignen sich zur Verwendung in Flüssigkristallanzeigen, optischen und elektrooptischen Bauelementen, elektrooptischen Streuzellen, optischen Polarisations- oder Kompensationsfilmen, Orientierungsschichten, Farbfiltern oder holographischen Elementen, photovernetzbar Klebern, zugfesten Fasern, flüssigkristallinen Pigmenten, Farbmitteln oder Kosmetika, diagnostischen Anwendungen, als Sicherheitsmarkierungen, in der nichtlinearen Optik und optischen Datenspeicherung.

Erfindungsgemäße Verbindungen, die eine oder mehrere chirale Gruppen aufweisen, eignen sich z. B. für die Verwendung in thermochromen polymerisierbaren flüssigkristallinen Mischungen, in Sicherheitsmarkierungen, flüssigkristallinen Farbmitteln oder als chirale Dotierstoffe.

50

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Sofern nicht anders erläutert, bedeuten vor- und nachstehend alle Prozentangaben Gewichtsprozent; alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. Δn bezeichnet die optische Anisotropie und n_o den ordentlichen Brechungsindex (jeweils bei 589 nm und 20°C). $\Delta \epsilon$ bezeichnet die dielektrische Anisotropie und ϵ_{\perp} die Dielektrizitätskonstante senkrecht zur Moleküllängsachse.

55

Außerdem werden folgende Abkürzungen verwendet:

K = kristallin, N = nematisch, S = smektisch, I = isotrop, die Zahlen zwischen diesen Symbolen bezeichnen die Phasenübergangstemperaturen in °C.

DCC = Dicyclohexylcarbodiimid

60 DMAP = N,N-Dimethylaminopyridin

Beispiel 1

Darstellung von Propiolsäure-4-propylphenylester

65 Zu einer Lösung von 27,2 g n-Propylphenol, 45,6 g DCC und 0,88 g DMAP in 500 ml Toluol werden unter Kühlung 12,4 ml Propiolsäure zutropft, so daß die Temperatur maximal 30°C beträgt. Nach Abklingen der stark exothermen Reaktionsphase wird das dunkelbraune Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Anschließend wird mit 4 g Oxalsäure ver-

setzt, 2 Stunden gerührt, vom entstandenen Dicyclohexylharnstoff abgesaugt und einrotiert. Der Rückstand wird mit Toluol über Kieselgel (7729) durch eine Fritte gegeben und einrotiert. Das Rohprodukt (41,8 g, Rohausbeute 100 %) wird direkt weiter umgesetzt.

Beispiel 2

5

Darstellung von Propiolsäure-4-cyanophenylester

In Analogie zu Beispiel 1 werden 119,1 g 4-Hydroxybenzonitril mit 61,6 ml Propiolsäure in Gegenwart von 227,0 g DCC, 2,2 g DMAP und 20 g Oxalsäure umgesetzt. Nach Aufarbeitung gemäß Beispiel 1 erhält man 56,1 g Rohprodukt, das direkt weiter umgesetzt wird.

Beispiel 3

Darstellung von Propiolsäure-3-fluor-4-cyanophenylester

15

In Analogie zu Beispiel 1 werden 27,4 g 2-Fluor-4-hydroxybenzonitril mit 12,4 ml Propiolsäure in Gegenwart von 45,6 g DCC, 0,88 g DMAP und 4 g Oxalsäure umgesetzt. Nach Aufarbeitung gemäß Beispiel 1 erhält man 29,5 g helle Kristalle, die direkt weiter umgesetzt werden.

Beispiel 4

20

Darstellung von Propiolsäure-4-cyano-3,5-difluorphenylester

In Analogie zu Beispiel 1 werden 77,6 g 2,6-Difluor-4-hydroxybenzonitril mit 30,8 ml Propiolsäure in Gegenwart von 114 g DCC, 2,2 g DMAP und 10 g Oxalsäure umgesetzt. Nach Aufarbeitung gemäß Beispiel 1 erhält man 103,6 g Rohprodukt, das direkt weiter umgesetzt wird.

Beispiel 5

30

Darstellung von Propiolsäure-3,4,5-trifluorphenylester

In Analogie zu Beispiel 1 werden 110,5 g 3,4,5-Trifluorphenol mit 30,8 ml Propiolsäure in Gegenwart von 114 g DCC, 2,2 g DMAP und 10 g Oxalsäure umgesetzt. Nach Aufarbeitung gemäß Beispiel 1 erhält man 100 g Rohprodukt, das direkt weiter umgesetzt wird.

Beispiel 6

Darstellung von Propiolsäure-4-trifluormethoxyphenylester

40

In Analogie zu Beispiel 1 werden 53,4 g 4-Trifluormethoxyphenol mit 18,5 ml Propiolsäure in Gegenwart von 68,4 g DCC, 1,32 g DMAP und 6 g Oxalsäure umgesetzt. Nach Aufarbeitung gemäß Beispiel 1 erhält man 69 g Rohprodukt, das direkt weiter umgesetzt wird.

Beispiel 7

45

Darstellung von Propiolsäure-2,3-difluor-4-ethoxyphenylester

In Analogie zu Beispiel 1 werden 91,6 g 2,3-Difluor-4-ethoxyphenol mit 30,8 ml Propiolsäure in Gegenwart von 113,5 g DCC, 1,1 g DMAP und 10 g Oxalsäure umgesetzt. Nach Aufarbeitung gemäß Beispiel 1 erhält man 116 g Rohprodukt, das direkt weiter umgesetzt wird.

Beispiel 8

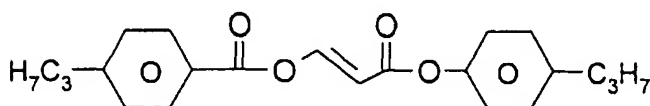
Darstellung von Propiolsäure-(trans-4-propyl-)cyclohexylester

55

In Analogie zu Beispiel 1 werden 28,4 g trans-4-propylcyclohexanol mit 12,4 ml Propiolsäure in Gegenwart von 45,6 g DCC, 0,88 g DMAP und 4 g Oxalsäure umgesetzt. Nach Aufarbeitung gemäß Beispiel 1 erhält man 38,3 g Rohprodukt, das direkt weiter umgesetzt wird.

Beispiel 9

60

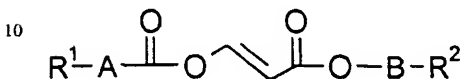


65

(9)

16,8 g des Produktes aus Beispiel 1 werden zusammen mit 14,6 g 4-Propylbenzoesäure, 0,9 ml Pyridin und 70 ml Toluol 6 Stunden bei 120°C gerührt. Danach wird auf Raumtemperatur gekühlt und einrotiert. Der Rückstand wird mit Toluol über Kieselgel (7729) gefrittet und das Eluat einrotiert. Das dabei anfallende gelbe Öl wird bei -20°C aus 50 ml Isopropanol und anschließend bei -20°C aus 50 ml Hexan umkristallisiert. Die erhaltenen gelben Kristalle werden nochmals mit Toluol/Heptan 1 : 1 über Kieselgel (7729) gefrittet und einrotiert. Der Rückstand wird bei -20°C im Verhältnis 1 : 3 aus Hexan umkristallisiert. Man erhält Verbindung (9) in einer Ausbeute von 16 g (51% d.Th.). Phasenverhalten: K 57 N 89.2 I; $\Delta\epsilon = 7.8$; $\Delta n = 0.160$.

In Analogie hierzu werden die folgenden Verbindungen hergestellt



In der folgenden Tabelle bedeuten Phe = 1,4-Phylen, Cyc = trans-1,4-Cyclohexylen, Phe.F = 3-Fluor-1,4-Phylen, Phe.F.F = 3,5-Difluor-1,4-phenylen, Phe.F.F = 2,3-Difluor-1,4-phenylen und Chol = Cholesteryl. Alkyl und Alkoxy sind geradkettige Gruppen, soweit nicht anders vermerkt.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

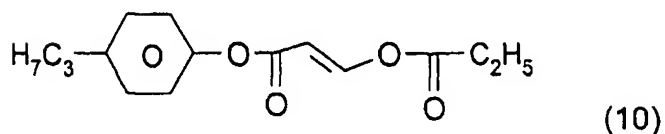
65

R ¹	A	B	R ²	Phasenverhalten	$\Delta\epsilon$	Δn
Propyl	Phe	Phe	Ethyl			
Propyl	Phe	Phe	Propyl	K 57 N 89.2 I	7.8	0.160
Pentyl	Phe	Phe	Propyl			
Pentyl	Phe	Phe	Ethyl			
Butoxy	Phe	Phe	Ethyl			
Butoxy	Phe	Phe	Propyl			
Pentoxo	Phe	Phe	Propyl			
Propyl	Phe	Phe	Propoxy			
Propyl	Phe	Phe	Methoxy			
Ethyl	Phe	Phe	Propoxy			
Butoxy	Phe	Phe	Ethoxy			
Propoxy	Phe	Phe	Propoxy			
Methoxy	Phe	Phe	Propoxy			
Propoxy	Phe	Phe	Pentoxo			
Ethyl	Phe	Phe	CN	K 155 N (129.5) I		
Propyl	Phe	Phe	CN	K 113 N 134.3 I		
Pentyl	Phe	Phe	CN	K 66 N 125.7 I	43.37	0.193
Ethyl	Phe	Phe.F	CN	K 78 N 109.5 I	62.78	0.197
Propyl	Phe	Phe.F	CN	K 75 N 105.8 I	63.35	0.196
Pentyl	Phe	Phe.F	CN	K 44 N 102.1 I	57.66	0.186
Butoxy	Phe	Phe.F	CN	K 88 N 132.7 I		
Ethyl	Phe	Phe.F.F	CN			
Propyl	Phe	Phe.F.F	CN			
Butyl	Phe	Phe.F.F	CN			
Pentoxo	Phe	Phe.F.F	CN			
Propyl	Phe.F.F	Phe.F	CN	K 75 N (69.2) I	69.5	0.172
Butoxy	Phe.F.F	Phe.F	CN			
Ethyl	Phe	Phe.F	F			
Propyl	Phe	Phe.F	F			
Pentoxo	Phe	Phe.F	F			
Propyl	Phe	Phe.F.F	F	K 74 I	37.32	0.141
Pentyl	Phe	Phe.F.F	F			

R ¹	A	B	R ²	Phasenverhalten	$\Delta\epsilon$	Δn
Ethyl	Phe.F.F	Phe.F.F	F			
Propyl	Phe.F.F	Phe.F.F	F			
Pentyl	Phe.F.F	Phe.F.F	F			
Pentyl	Phe	Phe.F	Cl			
Pentyl	Phe	Phe.F.F	Cl			
Propyl	Phe	Phe	OCF ₃	K 69 S _A 64 N 85.4 I	27.45	0.149
Pentyl	Phe	Phe	OCF ₃			
Propyl	Phe	Phe	CF ₃			
Pentyl	Phe	Phe	CF ₃			
Ethyl	Phe	PheFF	Ethoxy	K 97 N (91.2) I	4.7	0.153
Propyl	Phe	PheFF	Ethoxy	K 95 N 104 I	4.1	0.162
Butyl	Phe	PheFF	Ethoxy	K 84 N 94.6 I	4.4	0.150
Pentyl	Phe	PheFF	Ethoxy	K 78 N 100 I	3.9	0.153
Propoxy	Phe	PheFF	Ethoxy			
Butoxy	Phe	PheFF	Ethoxy	K 103 N 134.7 I		
Pentoxo	Phe	PheFF	Ethoxy			
Ethyl	Phe	Cyc	Propyl			
Propyl	Phe	Cyc	Propyl	K 72 N 87.5 I	1.9	0.121
Pentyl	Phe	Cyc	Pentyl			
Butoxy	Phe	Cyc	Ethyl			
Butoxy	Phe	Cyc	Propyl	K 77 N 112.1 I	3.0	0.126
Pentoxo	Phe	Cyc	Pentyl			
Prop	Phe	Chol	-	K 158 N 268.3 I		
Propyl	Cyc	Phe	Ethyl			
Propyl	Cyc	Phe	Propyl	K 78 N 89.1 I	1.2	0.100
Ethyl	Cyc	Phe	Pentyl			
Ethyl	Cyc	Phe	Propoxy			
Propyl	Cyc	Phe	Propoxy			
Propyl	Cyc	Phe	Hexoxy			
Pentyl	Cyc	Phe	Ethoxy			
Propyl	Cyc	Phe	Methoxy			

R ¹	A	B	R ²	Phasenverhalten	$\Delta\epsilon$	Δn
Propyl	Cyc	Phe.F	CN	K 88 N 108 I	35.55	0.130
Pentyl	Cyc	Phe.F	CN			
Propyl	Cyc	Phe.F.F	CN			
Butyl	Cyc	Phe.F.F	CN			
Propyl	Cyc	Phe.F	F			
Pentyl	Cyc	Phe.F	F			
Propyl	Cyc	Phe.F.F	F			
Butyl	Cyc	Phe.F.F	F			
Pentyl	Cyc	Phe.F.F	F			
Pentyl	Cyc	Phe.F	Cl			
Pentyl	Cyc	Phe.F.F	Cl			
Propyl	Cyc	Phe	OCF ₃	K 73 N 79 I	12.8	0.101
Pentyl	Cyc	Phe	OCF ₃			
Propyl	Cyc	Phe	CF ₃			
Pentyl	Cyc	Phe	CF ₃			
Ethyl	Cyc	PheFF	Ethoxy			
Propyl	Cyc	PheFF	Ethoxy	K 101 N (101) I	- 0.6	0.109
Butoxy	Cyc	PheFF	Ethoxy			
Pentoxo	Cyc	PheFF	Ethoxy			
Propyl	Cyc	Cyc	Ethyl			
Propyl	Cyc	Cyc	Propyl	K 99 N (86.8) I	- 0.82	0.066
Pentyl	Cyc	Cyc	Propyl			
Butyl	Cyc	Cyc	Ethyl			
Hexyl	Cyc	Cyc	Propyl			

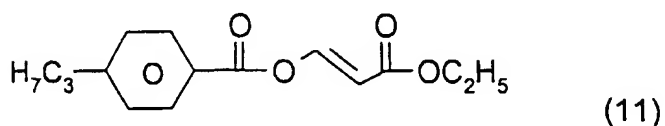
Beispiel 10



In Analogie zu Beispiel 9 werden 16,0 g des Produktes aus Beispiel 1 mit 6,4 ml Propionsäure und 0,9 ml Pyridin in 70 ml Toluol umgesetzt. Nach Aufarbeitung wie in Beispiel 9 beschrieben erhält man Verbindung (10) in einer Ausbeute von 4,4 g (20% d.Th.).

Phasenverhalten K 75 N 105.8 I, $\Delta\epsilon = 1.54$, $\Delta n = 0.139$

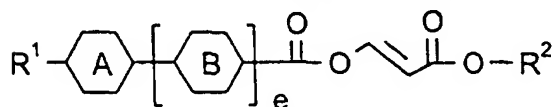
Beispiel 11



51,1 ml Propionsäureethylester, 82,1 g 4-Propylbenzoesäure und 5 ml Pyridin werden in 375 ml Toluol 2 Stunden am

Rückfluß gekocht und anschließend über Nacht bei 100°C gerührt. Die Reaktionsmischung wird einrotiert und der Rückstand im Verhältnis 1 : 2 aus Isopropanol bei -20°C umkristallisiert. Zur Reinigung wird aus 160 ml Isopropanol umkristallisiert, anschließend mit Toluol über Kieselgel (7729) gefrittet, und nach Einrotieren des Eluats nochmals aus 120 ml Pentan bei -20°C umkristallisiert. Man erhält Verbindung (11) in einer Ausbeute von 63,7 g (49,4% d.Th.).

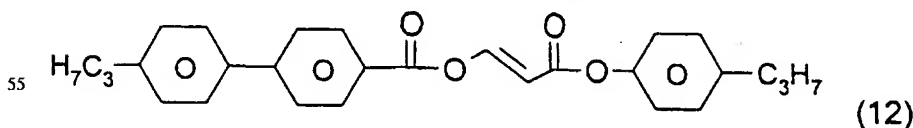
In Analogie hierzu werden die folgenden Verbindungen hergestellt.



In der folgenden Tabelle bedeuten Phe = 1,4-Phenylen, Cyc = trans-1,4-Cyclohexylen. Alkyl und Alkoxy bedeuten geradkettige Gruppen, soweit nicht anders vermerkt.

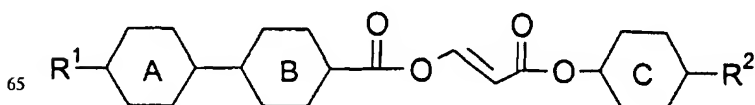
R ¹	A	e	B	R ²	Phasenverhalten	Δε	Δn
Propyl	Phe	0	-	Ethyl	K 25 I	5.39	0.143
Pentyl	Phe	0	-	Propyl			
Methoxy	Phe	0	-	Ethyl			
Butoxy	Phe	0	-	Ethyl			
Ethyl	Cyc	0	-	Ethyl			
Propyl	Cyc	0	-	Propyl			
Pentyl	Cyc	0	-	Ethyl			
Propyl	Phe	1	Phe	Ethyl	K 55 S _B 114 I	6.75	0.218
Propyl	Phe	1	Phe	Propyl			
Methoxy	Phe	1	Phe	Propyl			
Butoxy	Phe	1	Phe	Ethyl			
Propyl	Cyc	1	Phe	Ethyl	K 46 S ₇ 52 N 93.5 I	5.3	0.130
Pentyl	Cyc	1	Phe	Ethyl			
Pentyl	Cyc	1	Phe	Propyl			
Ethyl	Cyc	1	Cyc	Ethyl			
Propyl	Cyc	1	Cyc	Ethyl			
Butyl	Cyc	1	Cyc	Ethyl			
Pentyl	Cyc	1	Cyc	Ethyl	K 73 N 101.9 I	0.18	0.066

Beispiel 12



In Analogie zu Beispiel 11 werden 19,2 g Propiolsäure-4-trifluormethoxyphenylester aus Beispiel 6 mit 19,9 g 4-(4'-Propylphenyl)-benzoesäure und 0,75 ml Pyridin in 70 ml Toluol umgesetzt. Nach Aufarbeitung wie in Beispiel 11 beschrieben erhält man Verbindung (12) in einer Ausbeute von 10,3 g (26,4% d.Th.).

In Analogie hierzu werden die folgenden Verbindungen hergestellt.



In der folgenden Tabelle bedeuten Phe = 1,4-Phenylen, Cyc = trans-1,4-Cyclohexylen, Phe.F = 3-Fluor-1,4-Phenylen, Phe.FF = 3,5-Difluor-1,4-phenylen und PheFF = 2,3-Difluor-1,4-phenylen. Alkyl und Alkoxy sind geradkettige Gruppen.

pen, soweit nicht anders vermerkt.

R ¹	A	B	C	R ²	Phasen- verhalten	$\Delta\epsilon$	Δn
Propyl	Phe	Phe	Phe	Propyl			
Pentyl	Phe	Phe	Phe	Propyl			
Butoxy	Phe	Phe	Phe	Ethyl			
Pentoxo	Phe	Phe	Phe	Propyl			
Propyl	Phe	Phe	Phe	Ethoxy			
Propyl	Phe	Phe	Phe	CN			
Butoxy	Phe	Phe	Phe.F	CN			
Propyl	Phe	Phe	Phe.F.F	CN			
Propyl	Phe	Phe	Phe.F	F			
Propoxy	Phe	Phe	Phe.F	F			
Butyl	Phe	Phe	Phe.F.F	F			
Propoxy	Phe	Phe	Phe.F.F	F			
Propyl	Phe	Phe.F.F	Phe.F.F	F			
Methoxy	Phe.F.F	Phe.F.F	Phe.F.F	F			
Propyl	Phe	Phe	Phe.F	Cl			
Propyl	Phe	Phe	Phe	OCF ₃	K 109 S _A 210 N 228.9 I		
Butoxy	Phe	Phe	Phe	OCF ₃			
Propyl	Phe	Phe	Phe	CF ₃			
Ethyl	Phe	Phe	PheFF	Ethoxy			
Propyl	Cyc	Phe	Phe	Propyl			
Butoxy	Cyc	Phe	Phe	Ethyl			
Pentoxo	Cyc	Phe	Phe	Propyl			
Propyl	Cyc	Phe	Phe	Ethoxy			

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

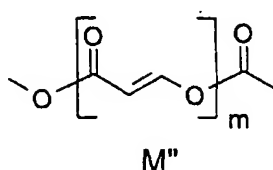
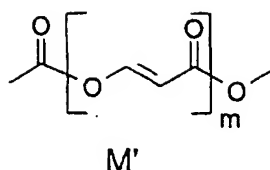
60

R ¹	A	B	C	R ²	Phasen- verhalten	$\Delta\epsilon$	Δn
Propyl	Cyc	Phe	Phe	CN			
Butoxy	Cyc	Phe	Phe.F	CN			
Propyl	Cyc	Phe	Phe.F.F	CN			
Propyl	Cyc	Phe	Phe.F	F			
Propoxy	Cyc	Phe	Phe.F	F			
Propyl	Cyc	Phe	Phe.F.F	F	K 91 N 174.8 I	34.7	0.137
Propoxy	Cyc	Phe	Phe.F.F	F			
Propyl	Cyc	Phe	Phe	OCF ₃	K 96 N 221 I	24.11	0.137
Butoxy	Cyc	Phe	Phe	OCF ₃			
Propyl	Cyc	Phe	Phe	CF ₃			
Ethyl	Cyc	Phe	PheFF	Ethoxy			
Propyl	Cyc	Cyc	Phe	Propyl	K 121 S _A (78) N 222.5 I	0.48	0.085
Butoxy	Cyc	Cyc	Phe	Ethyl			
Pentoxyl	Cyc	Cyc	Phe	Propyl			
Propyl	Cyc	Cyc	Phe	Ethoxy			
Propyl	Cyc	Cyc	Phe	CN			
Butoxy	Cyc	Cyc	Phe.F	CN			
Propyl	Cyc	Cyc	Phe.F.F	CN			
Propyl	Cyc	Cyc	Phe.F	F			
Propoxy	Cyc	Cyc	Phe.F	F			
Propyl	Cyc	Cyc	Phe.F.F	F			
Propoxy	Cyc	Cyc	Phe.F.F	F			
Propyl	Cyc	Cyc	Phe	OCF ₃	K 99 N 208.8 I	12.16	0.083
Butoxy	Cyc	Cyc	Phe	OCF ₃			
Propyl	Cyc	Cyc	Phe	CF ₃			
Ethyl	Cyc	Cyc	PheFF	Ethoxy			
Propyl	Cyc	Phe	Cyc	Propyl			
Pentyl	Cyc	Phe	Cyc	Propyl			
Propyl	Cyc	Cyc	Cyc	Propyl			
Pentyl	Cyc	Cyc	Cyc	Propyl			
Butyl	Cyc	Cyc	Cyc	Ethyl			

65

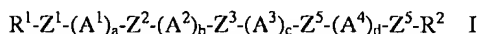
Patentansprüche

1. Flüssigkristalline Verbindungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie mindestens ein Strukturelement der Formel M' oder deren Spiegelbild M'' aufweisen



worin m 1, 2 oder 3 ist.

2. Flüssigkristalline Verbindungen nach Anspruch 1 der Formel I



worin die einzelnen Reste folgende Bedeutung besitzen

A^1 bis A^4 jeweils unabhängig voneinander $-A-(Z-B)_e$, ein zweibindiges chirales Strukturelement G^2 oder eine zweibindige chromophore Gruppe T^2 ,

A und B jeweils unabhängig voneinander 1,4-Phenylen, worin auch ein oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, worin auch eine oder zwei CH_2 -Gruppen durch O und/oder S ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexenyl, 1,4-Bicyclo(2, 2, 2)octylen, Naphthalin-2,6-diyl, Piperidin-1,4-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl, 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl, Cyclobutan-1,3-diyl, $-\diamond\diamond-$ oder $-\diamond\diamond\diamond-$ wobei in diesen Gruppen auch 1 bis 4 H-Atome durch F, Cl, CN, NO_2 oder unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch F oder Cl substituiertes Alkyl, Alkoxy oder Alkanoyl mit 1 bis 7 C-Atomen ersetzt sein können,

Z jeweils unabhängig voneinander $-N=N-$, $-N=N(O)-$, $-CH=N-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-CH_2CH_2-$, $-(CH_2)_4-$, $-OCH_2-$, CH_2O- , $-CX^1=CX^2-$, $-CH_2CH=CH-CH_2-$, $-CH=CH-COO-$, $OOCH=CH-$, $-C\equiv C-$, $-C\equiv C-COO-$, $-OOC-C\equiv C-COO-$ oder eine Einfachbindung,

e 0, 1 oder 2,

Z^1 bis Z^5 jeweils unabhängig voneinander eine der für Z angegebenen Bedeutungen, M' oder M'' ,

a, b, c und d jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2, wobei die Summe $a+b+c+d$ von 0 verschieden sein muß,

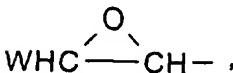
R^1 H, F, Cl, CN, NO_2 , NCS, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 25 C-Atomen, worin auch ein oder mehrere CH_2 -Gruppen durch $-O-$, $-S-$, $-NH-$, $-N(CH_3)-$, $-CO-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-OCO-O-$, $-S-CO-$, $-CO-S-$, $-CH=CH-$ oder $-C\equiv C-$ so ersetzt sein können, daß O- und/oder S-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch OH, NH, COOH, F, Cl, CH_3 , OCH_3 , CN, CF_3 oder $-C\equiv C-$ ersetzt sein können, ein einbindiges chirales Strukturelement G^1 , eine einbindige chromophore Gruppe T^1 oder $P-(Sp-X)_n$,

R^2 jeweils unabhängig eine der für R^1 genannten Bedeutungen, $-(O)_q-CX^1=CX^2X^3$ oder, im Falle einer Verknüpfung mit einem nichtaromatischen Ring, auch $=CX^1X^2$ oder



wobei q 0 oder 1 ist und X^1 , X^2 und X^3 jeweils unabhängig voneinander H oder F bedeuten,

P $CH\equiv C-COO-$, $CH_2=CW-COO-$, $WCH=CH-O-$,



$CH_2=CH-Phenyl-(O)_k-$, $N=C=O-$, H_2N- , $HO-$, $HOOC-$ oder $HS-$, wobei W H, CH_3 oder Cl und k 0 or 1 ist,

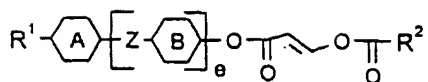
Sp eine Spacergruppe mit bis zu 20 C-Atomen,

X $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-OCO-O-$, $-S-CO-$,

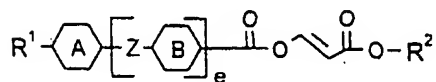
$CO-S-$ oder eine Einfachbindung, und n 0 oder 1,

mit der Maßgabe, daß mindestens eine der Gruppen Z^1 bis Z^5 M' oder M'' bedeutet wie in Anspruch 1 angegeben.

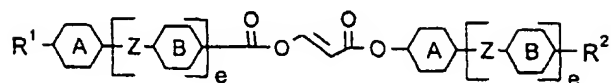
3. Verbindungen nach Anspruch 2, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Ia bis Ii



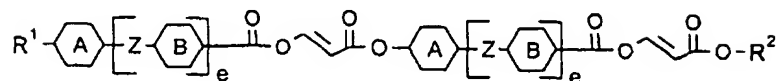
Ia



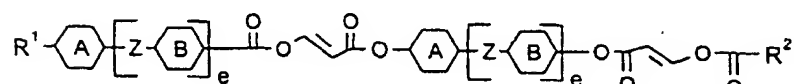
Ib



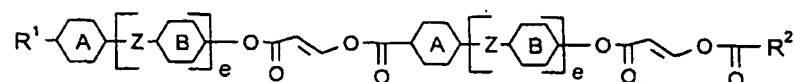
Ic



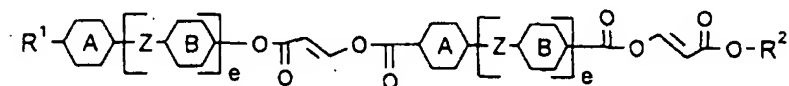
Id



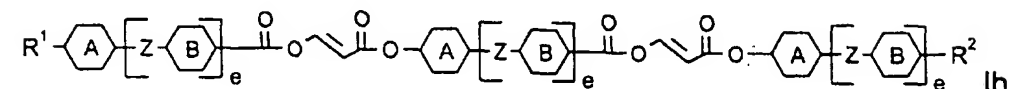
Ie



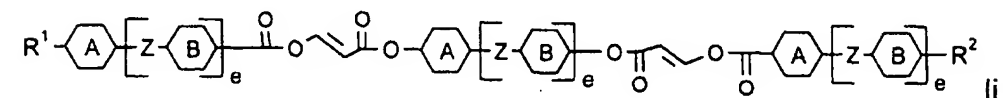
If



Ig



Ih

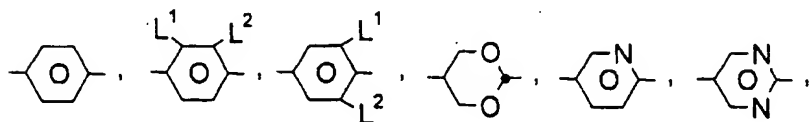
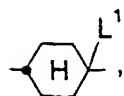


Ii

worin R^1 , R^2 , Z und e eine der in Formel I angegebenen Bedeutungen besitzen,



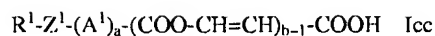
jeweils unabhängig voneinander



G^2 oder T^2 , und

L^1 und L^2 jeweils unabhängig voneinander H, F, CN, Cl oder unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch F oder Cl substituiertes Alkyl, Alkoxy oder Alkanoyl mit 1 bis 7 C-Atomen bedeuten.

4. Verbindungen nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander F, Cl, CN oder unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch Fluor substituiertes Alkyl, Alkoxy oder Alkenyl mit bis zu 12 C-Atomen bedeuten.
5. Verbindungen nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die von M' und M'' verschiedenen Brückenglieder Z und Z^1 bis Z^5 -COO-, -OCO-, -CH₂CH₂-, -OCH₂-, -CH₂O-, -C≡C- oder eine Einfachbindung bedeuten. 5
6. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine polymerisationsfähige Gruppe enthalten.
7. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine chirale Gruppe enthalten. 10
8. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine chromophore Gruppe enthalten. 10
9. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen nach einem der Ansprüche 2 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man
- a) eine Verbindung enthaltend eine Propinoylgruppe der Formel Ia1 15
- $$R^1-Z^1-(A^1)_a-Z^2-(A^2)_b-OOC-C\equiv CH \quad Ia1$$
- gegebenenfalls ein- oder mehrmals mit Propiolsäure $HC\equiv C-COOH$ reagieren läßt, wobei die Carboxylgruppe der Propiolsäure an die $C\equiv C$ -Dreifachbindung von Ia1 addiert wird, und anschließend das Produkt der Formel 20
- $$R^1-Z^1-(A^1)_a-Z^2-(A^2)_b-OOC-CH=CH)_{m-1}-OOC-C\equiv CH \quad Ia$$
- mit einer Carbonsäure der Formel Ib 25
- $$HOOC-(A^3)_c-Z^4-(A^4)_d-Z^5-R^2 \quad Ib$$
- durch eine Additionsreaktion wie oben beschrieben zu einer Verbindung der Formel I umsetzt, 30
- oder
- b) eine Carbonsäure der Formel Ic1 30
- $$R^1-Z^1-(A^1)_a-Z^2-(A^2)_b-COOH \quad Ic1$$
- gegebenenfalls ein- oder mehrmals mit Propiolsäure reagieren läßt, wobei die Carboxylgruppe von Ic1 an die 35
- $$R^1-Z^1-(A^1)_a-Z^2-(A^2)_b-(COO-CH=CH)_{m-1}-COOH \quad Ic$$
- mit einem Propinoylderivat der Formel Id 40
- $$HC\equiv C-COO-(A^3)_c-Z^4-(A^4)_d-Z^5-R^2 \quad Id$$
- durch eine Additionsreaktion wie oben beschrieben zu einer Verbindung der Formel I umsetzt, 45
- oder
- c) eine Hydroxycarbonsäure der Formel Ic 45
- $$HO-(A^2)_b-COOH \quad Ic$$
- gegebenenfalls ein- oder mehrfach mit Propiolsäure reagieren läßt, wobei durch Addition der Carboxylgruppe 50
- von Ic an die $C\equiv C$ -Dreifachbindung der Propiolsäure das Produkt der Formel Ic1 entsteht, oder durch Veresterung der Hydroxygruppe von Ic mit der -COOH-Gruppe der Propiolsäure das Produkt der Formel Ic2 entsteht, oder durch beide oben genannten Reaktionen das Produkt der Formel Ic3 entsteht,
- $$HO-(A^2)_b-COO-(CH=CH-COO)_{m-1}-H \quad Ic1$$
- $$H-(C\equiv C-COO)_{m-1}-O-(A^2)_b-COOH \quad Ic2$$
- $$H-(C\equiv C-COO)_{m-1}-O-(A^2)_b-COO-(CH=CH-COO)_{m-1}-H \quad Ic3$$
- und 60
- c1) im Produkt der Formel Ic1 die endständige Säuregruppe mit einem Propinoylderivat der Formel Id oder Iaa
- $$R^1-Z^1-(A^1)_a-OOC-C\equiv CH \quad Iaa$$
- umsetzt wie unter a) und b) beschrieben, und die endständige Hydroxygruppe mit einer Carbonsäure der Formel Id oder Icc 65



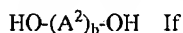
verestert, oder

5 c2) im Produkt der Formel Ie2 die endständige Säuregruppe mit einem Propinoylderivat der Formel Iaa oder Id umsetzt wie unter a) und b) beschrieben, und gegebenenfalls die endständige Propinoylgruppe mit einer Carbonsäure der Formel Ib oder Icc umsetzt wie unter a) und b) beschrieben, oder gegebenenfalls die endständige Hydroxygruppe mit einer Carbonsäure der Formel Icc oder Id verestert, oder

10 c3) mit dem Produkt der Formel Ie3 die unter c1) und c2) beschriebenen Reaktionen durchführt, wobei die Reihenfolge der in c1) bis c3) beschriebenen Reaktionsschritte beliebig gewählt werden kann,

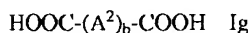
oder

d) eine Dihydroxyverbindung der Formel If



15

bzw. eine Dicarbonsäure der Formel Ig



20

in der unter a) bis c) beschriebenen Weise gegebenenfalls ein- oder mehrfach mit Propiolsäure reagieren läßt, und anschließend mit einem Propinoylderivat der Formel Iaa oder Id und/oder mit einer Carbonsäure der Formel Ib oder Icc umsetzt,

wobei R^1 , R^2 , A^1 bis A^4 , Z^1 bis Z^5 und a, b, c, d und m die in Formel I angegebene Bedeutung besitzen, wobei in den Verbindungen der Formel Ia1, Ia, Ic1 und Ic $a+b \neq 0$,

25

in den Verbindungen der Formel Ib und Id $c+d \neq 0$,

in den Verbindungen der Formel Ie, Ie1, Ie2, Ie3, If und Ig $b \neq 0$, und

in den Verbindungen der Formel Iaa und Icc $a \neq 0$ gilt.

10. Oligomere oder polymere flüssigkristalline Verbindungen nach Anspruch 1.

30

11. Verwendung von Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 10 als Komponenten flüssigkristalliner Medien.

12. Verwendung von Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Herstellung von flüssigkristallinen Polymeren oder Polymernetzwerken.

13. Flüssigkristallines Medium mit mindestens zwei flüssigkristallinen Komponenten, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 enthält.

35

14. Verwendung von flüssigkristallinen Verbindungen, Medien und Polymeren oder Polymernetzwerken nach einem der Ansprüche 1 bis 13 in Flüssigkristallanzeigen, optischen und elektrooptischen Bauelementen, elektrooptischen Streuzellen, optischen Polarisations- oder Kompensationsfilmen, Orientierungsschichten, Farbfiltern oder holographischen Elementen, photovernetzbaren Klebern, zugfesten Fasern, flüssigkristallinen Pigmenten, Farbmitteln oder Kosmetika, diagnostischen Anwendungen, als Sicherheitsmarkierungen, in der nichtlinearen Optik und optischen Datenspeicherung oder als Dotierstoffe.

40

45

50

55

60

65

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.